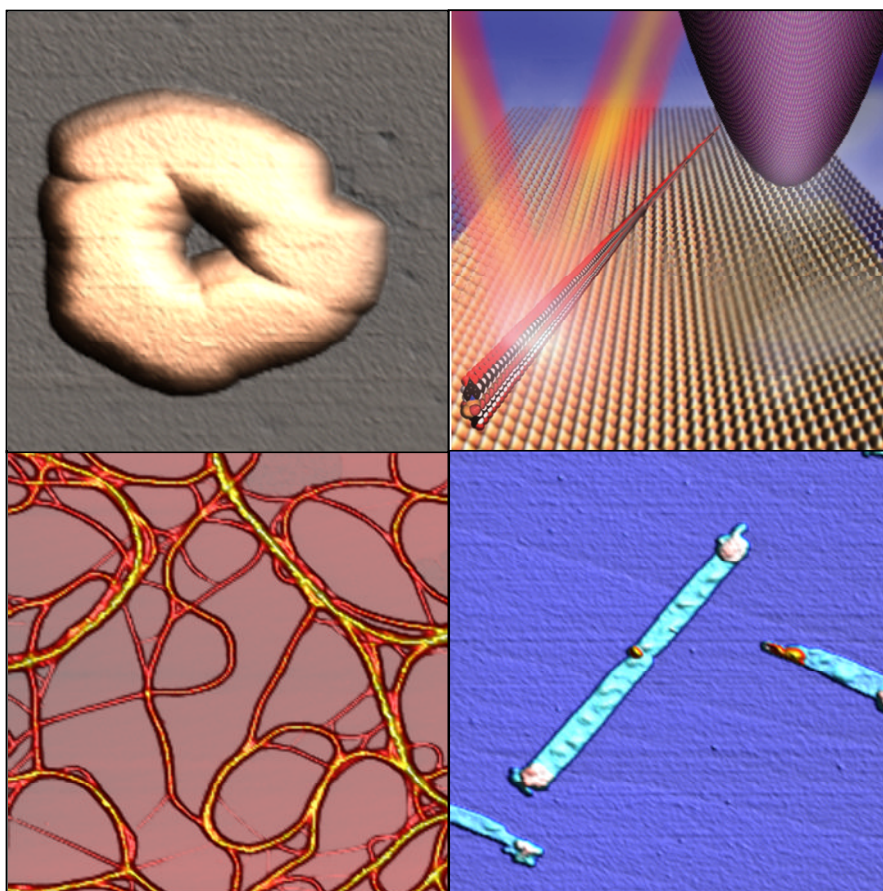


POLÍMEROS DE COORDINACIÓN EN SUPERFICIE



Memoria presentada por Lorena Welte Hidalgo para optar al grado de Doctora en Química por la Universidad Autónoma de Madrid.

Madrid 2009

Imágenes portada:

Imagen superior izquierda: Detalle del polímero $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{Cet})_4]_n$ depositado sobre mica

Imagen superior derecha: Simulación sobre las medidas morfológicas y espectroscópicas realizadas en el polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$

Imagen inferior izquierda: Fibras del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4]_n$ depositadas sobre mica

Imagen inferior derecha: Nanocristales de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ depositadas sobre mica

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**POLÍMEROS DE COORDINACIÓN EN
SUPERFICIE**

Memoria presentada por Lorena Welte Hidalgo para optar al grado de Doctora en
Química por la Universidad Autónoma de Madrid.

DIRECTORES

Dr Félix Zamora Abanades
Departamento de Química Inorgánica

Dr. Julio Gómez Herrero
*Departamento de Física de la Materia
Condensada*

Madrid 2009

El progreso consiste en el cambio
Miguel de Unamuno

A mis seres queridos

Resumen

En esta memoria se recoge el trabajo de investigación realizado durante estos últimos años para caracterizar eléctricamente en superficie los compuestos denominados polímeros de coordinación monodimensionales. El propósito principal de este estudio consiste en aportar una alternativa a los actuales candidatos a hilos moleculares.

La memoria está dividida en 7 capítulos. En el primero de ellos se realiza una breve introducción a la nanotecnología y a la electrónica molecular, campos en los que se engloba la investigación realizada. Además también se explican las características y propiedades de los polímeros de coordinación y MMX. Debido a que la microscopía de fuerzas atómicas ha sido una técnica fundamental para el desarrollo de esta tesis, en el capítulo 2 se realiza una descripción detallada de la misma. En el tercer y cuarto capítulos se comentan respectivamente los dos métodos desarrollados para la deposición de polímeros de coordinación en superficie y los análisis espectroscópicos de las muestras preparadas. En el capítulo cinco se explican los experimentos desarrollados para realizar la caracterización eléctrica de las cadenas de polímeros de coordinación unidimensionales depositadas en superficie. He incluido en el capítulo seis los métodos desarrollados para la deposición en superficie de diferentes nanoestructuras con interesantes propiedades y aplicaciones desde el punto de vista nanotecnológico. Por último en el capítulo siete se resumen las conclusiones sacadas a lo largo de esta memoria.

Comentar que la preparación de todas las muestras se describe detalladamente en los apéndices finales. Con esto mi intención es que el lector no pierda el hilo de la lectura, ya que el diablo muchas veces mora en los pequeños detalles.

ÍNDICE

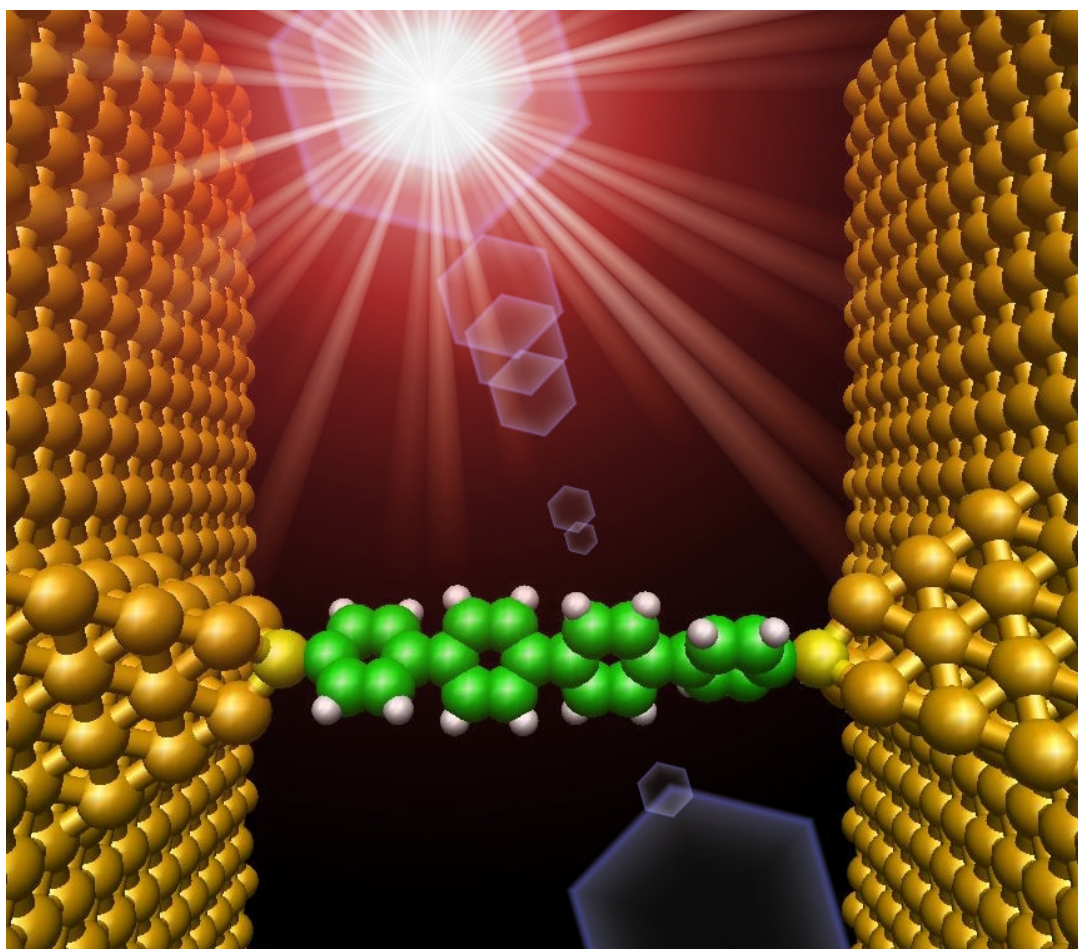
<u>Capítulo 1: Introducción</u>	10
1.1 Introducción a la nanociencia	12
1.2 Electrónica molecular e hilos moleculares	18
1.3 Introducción a la nanoquímica	21
1.4 Polímeros de coordinación	26
1.4.1 El ligando orgánico	28
1.4.2 El centro metálico	30
1.4.3 Propiedades y aplicaciones de los polímeros de coordinación	33
1.4.4 Polímeros MMX	37
<u>Capítulo 2: Introducción a la microscopía de fuerzas atómicas</u>	42
2.1 Introducción a la microscopía de proximidad	44
2.2 Componentes básicos del AFM	45
2.2.1 Sistema de barrido	47
2.2.2 Cabeza	48
2.2.3 Electrónica	52
2.3 Modos de funcionamiento del AFM	55
2.3.1 Modo contacto (contact mode)	56
2.3.3 Modo dinámico (tapping mode)	59
2.3.4 Modo de contacto intermitente (jumping mode)	60
2.4 EFM Y CP-AFM: las microscopía de fuerzas atómicas como herramienta de caracterización eléctrica	61
<u>Capítulo 3: Deposición de polímeros de coordinación en superficie</u>	70
3.1 Introducción: Antecedentes	72
3.2 Organización en superficie de un polímero de coordinación con longitudes micrométricas y diámetro subnanométrico: Mecanoquímica del $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$	74
3.3 Organización por sublimación de polímeros de coordinación en superficie	85
3.4 Resumen y conclusiones	94
<u>Capítulo 4: Caracterización espectroscópica de polímeros de coordinación en superficie</u>	96
4.1 Introducción	98
4.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia Infrarroja (IR) en superficie.	99
4.2.1 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X	99
4.2.2 Espectroscopia IR en superficie	101

4.3 Estudio espectroscópico del polímero de coordinación $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ en superficie	103
4.4 Resumen y conclusiones	112
Capítulo 5: Caracterización eléctrica en superficie de polímeros de coordinación	114
5.1 Introducción	116
5.2 Medidas de conducción eléctrica en moléculas	116
5.3 Estudio eléctrico de fibras de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4]_n$ en superficie	122
5.4 Propiedades estructurales y eléctricas del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$	131
5.5 Sublimación del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$	134
5.6 Caracterización eléctrica de nanocristales de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en superficie	138
5.7 Resumen y conclusiones	149
Capítulo 6: Estudio de otras estructuras de baja dimensionalidad con posibles aplicaciones nanotecnológicas	152
6.1 Introducción	154
6.2 Deposición covalente de ferritina sobre superficies de oro	154
6.3 Estudio de la evolución en disolución del cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$.	160
6.4 Estudio con AFM de la agregación en presencia de iones metálicos de oligonucleótidos modificados con bipyridina	168
6.5 Resumen y conclusiones	180
Capítulo 7: Conclusiones	182
Apéndice	185
Apéndice A: Preparación de muestras	187
A.1 Preparación de muestras de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$.	187
A.2 Preparación de muestras de $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$	189
A.3 Preparación de muestras $[\text{CuBr}(\text{NC}_6\text{O}_2\text{H}_5)]_n$	190
A.4 Preparación de muestras $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$	190
A.5 Preparación de muestras $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$	192
A.6 Preparación de muestras de ferritina	193
A.7 Deposición de los clusters $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ y $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ en superficie.	194
A.8 Preparación de muestras de oligonucleótidos modificados con bipyridina.	195
A.9 Preparación de los sustratos	196
Apéndice B: Metalización de puntas y evaporación del electrodo de oro	196
B.1 Metalización de puntas.	196
B.2 Evaporación del electrodo macroscópico de oro	197
B.3 Microscopía AFM	199

Apéndice C: Modelo de adsorción semicuantitativo	200
<u>Bibliografía</u>	205
Índice de figuras	221
Publicaciones	227
Agradecimientos	228

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN



Representación de una molécula orgánica conectada a dos electrodos de oro

1.1 INTRODUCCIÓN A LA NANOCIENCIA.

Este año hace medio siglo que el físico norteamericano Richard Feynman dió su profética charla “*There’s a Plenty of Room at the Bottom*” [Feynman 1959] (literalmente, hay mucho espacio en el fondo) en la que se trazaron los fundamentos de la nanociencia. Feynman imaginó una nueva ciencia basada en la manipulación de átomos y moléculas e invitó a los investigadores de todas las áreas y disciplinas al desarrollo de la misma. No sé hasta que punto pensó que le tomarían en serio, lo único que sé es que hoy, aunque quede aún mucho camino por recorrer, científicos a lo largo de todo el mundo están desarrollando una nueva ciencia que promete no sólo con cambiar la industria, sino también nuestras vidas.

Hoy en día la nanociencia se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinar (en el que colaboran físicos, químicos, biólogos, ingenieros, etc...) que tiene como propósito el estudio de estructuras, dispositivos y sistemas en los que al menos una de sus dimensiones presenta un tamaño que oscila entre los 0.1 y los 100 nm (rango dentro del cual se incluyen las escalas atómica, molecular y macromolecular).

El objetivo principal de la nanociencia consiste en el desarrollo de un nuevo tipo de tecnología, la nanotecnología. Norio Taniguchi [Taniguchi 1974] fue el primero en definir en 1974 el término “nanotecnología” como la separación, consolidación y deformación de la materia a nivel atómico o molecular. Buscando en la literatura, me he dado cuenta de que actualmente existen múltiples formas de definir la nanotecnología. Desde mi punto de vista la descripción más adecuada es que la nanotecnología es un nuevo tipo de tecnología que busca el desarrollo y aplicación de productos formados por uno o varios componentes de tamaño nanométrico, lo que implica el diseño, desarrollo y manipulación de la materia a escala atómica y molecular. Hoy, la nanotecnología sueña con el desarrollo de medicamentos que sean capaces de detectar y destruir virus y células cancerosas, con fabricar circuitos formados por moléculas “inteligentes” o materiales 10 veces más fuerte que el acero pero a la vez mucho más ligeros. Hay miles

de investigadores que trabajan día a día para que esto sea posible, que son capaces de manipular átomos y moléculas, que están convirtiendo en realidad la ciencia que Feynman ideó y que sin darse cuenta están cambiando poco a poco nuestra vida cotidiana.

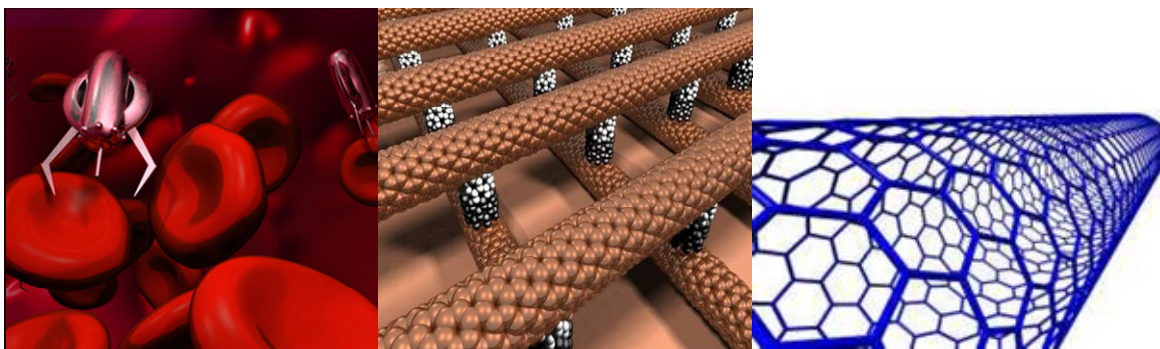


Figura 1.1 El desarrollo de nuevos fármacos, nanocircuitos y nuevos materiales se encuentran entre los objetivos de la nanotecnología ¹

Para la creación de nuevas tecnologías es fundamental que se produzca una evolución en el campo de la ciencia de materiales. En la última mitad del siglo XX, la síntesis de nuevos materiales dio lugar a la creación de un nuevo tipo de dispositivos electrónicos, produciéndose así una innovación en los campos de la electrónica, las comunicaciones, la construcción, el transporte, la energía, la biomedicina y la investigación aeroespacial. Sin embargo, en la actualidad la demanda de nuevos materiales por parte de disciplinas como son la nanotecnología, las tecnologías de la información y la biotecnología, hacen que las técnicas utilizadas hasta ahora para la preparación de materiales, sean suplantadas por metodologías de tipo molecular.

En la actualidad, uno de los principales desafíos de la nanotecnología [Barth 2005] consiste en el desarrollo de manera eficiente y reproducible de nanomateriales a partir de bloques funcionales, “ladrillos” a partir de los cuales se construyen las

¹ Fuente de las imágenes: www.topnews.in; www.eniac.eu; www.geociencia.com.

nanoestructuras. La aplicación práctica de estos nuevos nanomateriales, requiere el dominio nanométrico del orden espacial de sus bloques constituyentes.

Existen dos estrategias para el control de la materia a escala nanométrica; la denominada “descendente” (top-down) y la “ascendente (bottom-up) [Gates 2005].

Las técnicas “top-down” se pueden considerar como un análogo moderno de técnicas antiguas como la litografía, la escritura o el sellado ya que básicamente lo que se hace es “imponer” una estructura o patrón sobre un substrato. Con los métodos descendentes se pueden crear estructuras de un tamaño menor a los 100 nm utilizando para ello herramientas como la litografía por haz de electrones o técnicas litográficas avanzadas que utilizan radiación UV o bien Rayos X duros [Ito 2000]. Sin embargo estas técnicas presentan una serie de limitaciones que derivan principalmente del tamaño final alcanzado.

Por otro lado el método “ascendente” tiene como objetivo, mediante el ensamblaje de átomos y moléculas, la organización de nanoestructuras en una superficie. El crecimiento auto-organizado y el auto-ensamblaje resultan ser herramientas muy eficientes para la fabricación de estructuras a nivel nanométrico. En muchos casos la dimensionalidad y periodicidad de las nanoestructuras formadas puede ser controlada mediante la adecuada selección de los bloques de construcción que las componen. Por tanto, uno de los mayores desafíos de la aproximación ascendente consiste en la síntesis de bloques de construcción con una composición y tamaños preseleccionados, de tal modo que su autoensamblaje por medio de diferentes interacciones de lugar a la formación de organizaciones supramoleculares que presenten las propiedades deseadas.

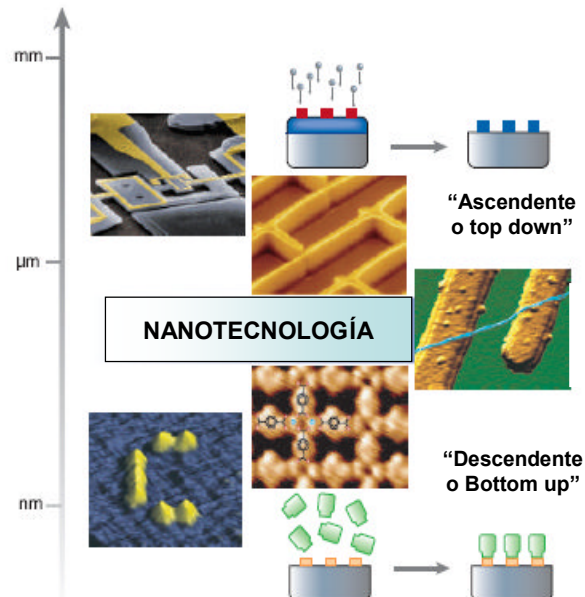


Figura 1.2. Aproximaciones para el control nanométrico de la materia [Barth 2005].

Quizá a estas alturas estemos pensando si tan importante y necesario es seguir disminuyendo el tamaño de los dispositivos. Si hacemos un poco de memoria, nos daremos cuenta de la tendencia que tiene la industria por minimizar continuamente el tamaño de los sistemas. En poco tiempo hemos pasado de escuchar música en walkman's que conllevaban el uso de las engorrosas cintas en las que casi ni podíamos grabar una hora de música, a poder almacenar horas y horas de datos en aparatos que apenas miden 5 cm. de lado. Sin embargo, en la actualidad existen ciertas dificultades para mantener la tendencia de la industria a la miniaturización, sobre todo en lo que a dispositivos microelectrónicos [Bohr 2002] y de almacenamiento de datos [Thomson 2000] se refiere. La solución parece ser un campo relativamente nuevo pero en el que se han realizado grandes avances, la electrónica molecular.

1.2. ELECTRÓNICA MOLECULAR E HILOS MOLECULARES.

Durante los últimos 40 años, gracias al proceso de miniaturización, los chips han doblado cada 18 meses el número de transistores de los que están compuestos. Conociendo estos datos no nos debería de extrañar entonces que los materiales y procesos con los que se fabrican hoy en día los circuitos integrados estén alcanzando su límite físico. Así, si queremos seguir disminuyendo el tamaño y por tanto aumentando las posibilidades de los dispositivos electrónicos, nos vemos forzados a barajar otras alternativas para su fabricación. Una de ellas consiste en el desarrollo de sistemas que estén formados por moléculas individuales y grupos de moléculas.

La electrónica molecular [GoldhaberGordon 1997, Joachim 2000], la tecnología que utiliza moléculas individuales, pequeños grupos de moléculas, nanotubos de carbono y nanohilos metálicos o semiconductores para realizar funciones dentro de sistemas electrónicos, permitiría construir chips formados por billones de transistores (o más, ya que se estima [Tseng 2001] que se pueden poner un trillón de dispositivos moleculares en 1 cm^2), 30 veces más que lo que la tecnología hasta hoy ha conseguido. Además si esto se lograra se recortarían los costes derivados de la fabricación de los chips, los cuales aumentan exponencialmente con la disminución de su tamaño.

Ya en 1974, Aviram y Ratner [Aviram 1974] de la empresa IBM, sugirieron por primera vez la construcción de dispositivos electrónicos a partir de moléculas. Llegaron incluso a estudiar el comportamiento eléctrico de ciertas moléculas orgánicas para su aplicación como diodos. Se ha demostrado a lo largo de los años que conseguir este desafío no es nada simple (nadie dijo que lo fuese). El encontrar moléculas que puedan ser empleadas como dispositivos funcionales en circuitos electrónicos, es decir, como interruptores, elementos de almacenamiento de memoria, diodos etc...y ensamblarlas para formar nanocircuitos no es una tarea ni mucho menos sencilla. Aún así se está consiguiendo.

En esta tesis nos hemos centrado en el estudio de nuevas moléculas que puedan realizar las funciones de transporte eléctrico que ahora desempeñan elementos como el silicio o el cobre, es decir, moléculas que puedan funcionar como nanocables. Estos nanocables no sólo tendrían que presentar una resistencia eléctrica razonable que les permitiera conducir la electricidad, sino que además deberían de tener una serie de propiedades estructurales que les hagan ser capaces de auto-ensamblarse y formar así diferentes arquitecturas. A las moléculas que cumplen estas dos características al mismo tiempo se las conoce como hilos moleculares. Existen diferentes candidatos a hilos moleculares de entre los cuales y debido a sus propiedades destacan dos:

a) **Los nanotubos de carbono:** Desde su descubrimiento en 1991 [Ijima 1991], esta molécula ha sido el centro de muchas investigaciones debido a las relevantes propiedades de transporte que presenta. Un nanotubo de carbono desde el punto de vista estructural, no es más que una lámina de grafeno plegada en forma de cilindro. Realmente es más bien un cristal unidimensional que una molécula. De hecho la geometría de un nanotubo de carbono está definida por un par de números, sus índices cristalográficos. Es esta simplicidad estructural la que confiere a los nanotubos sus importantes propiedades de transporte. Dependiendo de cómo se produzca el enrollamiento, los nanotubos de carbono podrán presentar un comportamiento eléctrico conductor o semiconductor. Además si el nanotubo es estructuralmente perfecto puede presentar una resistencia eléctrica muy baja y constante [Javey 2004, Park 2004]. Por otro lado, tienen unas propiedades mecánicas excelentes, caracterizadas por una elevada resistencia mecánica y una gran flexibilidad.

Las características de los nanotubos de carbono han hecho que sean el principal candidato a hilo molecular. Sin embargo, y a pesar de sus magníficas propiedades eléctricas y mecánicas, precisamente su simplicidad estructural es la que limita su aplicación práctica como hilo molecular ya hace que su capacidad de auto-ensamblado

sea prácticamente inexistente [Dai 2002]. Además otro aspecto a tener en cuenta es que su síntesis y purificación aún tienen importantes restricciones.

b) **El ADN:** La otra cara de la moneda la representan el ADN (ácido desoxirribonucleico) y sus variantes [Watson 1953, Lee 2003, Rakitin 2001]. La molécula que contiene codificado todo lo que somos, es el objeto de muchas investigaciones dentro del campo de la nanociencia. La razón es precisamente su capacidad para almacenar información. Esta información permite el auto-ensamblaje de la molécula de una manera predecible, pudiéndose formar nanoestructuras basadas en ADN con arquitecturas realmente complejas [Samorí 2005, Seeman 2003]. Además otra característica que hace que esta molécula sea interesante desde el punto de vista nanotecnológico es que la secuencia de las pares de bases que da lugar a su estructura puede ser modificada y confeccionada a medida con un precisión atómica, utilizando para ello las herramientas que la propia naturaleza ha desarrollado, las enzimas. A pesar de la facilidad del ADN para formar diferentes estructuras, el estudio de sus propiedades eléctricas es cuanto menos controvertido [Porath 2004]. Existen en la bibliografía numerosos artículos en los que se indica que el ADN es un buen conductor de la electricidad [Fink 1999, Cai 2000, Porath 2000, Yoo 2001, Rakitin 2001, Xu 2004, Cohen 2005]. Sin embargo recientemente se ha establecido que el ADN es aislante a longitudes superiores a los 30 nm [de Pablo 2000a, Storm 2001, Zhang 2002, Gómez-Navarro 2002]. Se cree que el comportamiento eléctrico del ADN se podría cambiar si se introdujeran modificaciones estructurales en la molécula. Con este objetivo en 1993, se sintetizó un nuevo tipo de ADN, el M-ADN [Lee 1993, Clever 2007]. La preparación de esta nueva estructura de ADN se basa en la inserción de iones metálicos divalentes entre los pares de bases a pH elevados. Aunque los estudios preliminares indicaban que el M-ADN presentaba interesantes propiedades eléctricas, estudios recientes ponen en duda sus propiedades conductoras [Moreno-Herrero 2003].

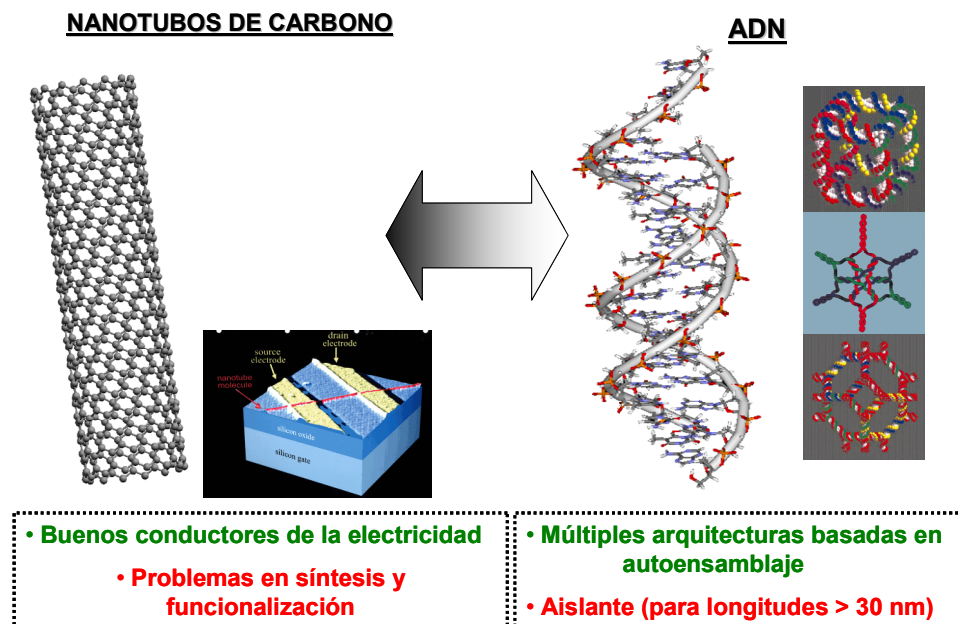


Figura 1.3. Principales candidatos a hilos moleculares

Debido a las limitaciones que presentan los nanotubos de carbono y el ADN, para su aplicación como hilos moleculares se sigue buscando una molécula que posea los dos requisitos que debe de cumplir un “buen” hilo molecular: capacidad de estructuración y adecuadas propiedades de transporte eléctrico.

En esta búsqueda y dentro del método “ascendente” (bottom-up), la nanoquímica juega un papel fundamental.

1.3 INTRODUCCIÓN A LA NANOQUÍMICA.

A finales del siglo pasado se consiguió por primera vez identificar y estudiar el comportamiento físico y químico de una única molécula. Este hecho dio lugar a la aparición de un nuevo campo dentro de la química que se encarga del estudio y la

caracterización de moléculas individuales, adquiriendo así cada molécula una identidad propia [Buchachenko 2001, Gaudioso 2001].

Este campo es el límite superior de otra nueva disciplina, conocida como nanoquímica, que se encarga de la síntesis y el estudio de las interacciones que se establecen entre las moléculas denominadas bloques de construcción [Ozin 2005], las cuales son capaces de autorreconocerse y auto-ensamblarse para dar lugar a la formación de nanoestructuras. Gracias a la síntesis química, el tamaño, forma y composición de los bloques de construcción pueden ser preseleccionados lo que permite la obtención de nanomateriales cuyas propiedades han sido prediseñadas.

Los bloques de construcción pueden estar formados por componentes orgánicos, inorgánicos, poliméricos y por materiales híbridos. En la literatura abundan los métodos [Stang 1997], ciertamente creativos, para sintetizar esferas y cubos, placas y discos, hilos y tubos, anillos y espirales. Estos métodos son una forma de sintetizar moléculas cuyo ensamblaje da lugar a la formación de nuevos materiales que presentan interesantes propiedades eléctricas, ópticas, fotónicas, magnéticas, etc...

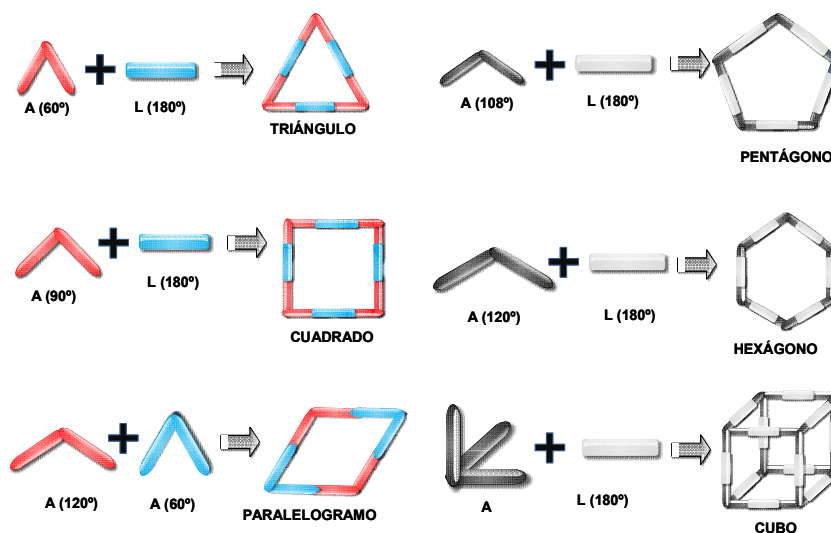


Figura 1.4 El autoensamblaje de los bloques de construcción permite sintetizar supramoléculas cuya estructura y propiedades pueden ser prediseñadas

Cuando pensamos en el proceso de auto-ensamblaje que se produce entre los bloques de construcción se han de tener en cuenta:

- i) La forma, tamaño y estructura de los bloques de construcción.
- ii) Las posibles interacciones de tipo atractivo o repulsivo que se pueden establecer entre los bloques de construcción.
- iii) Los procesos dinámicos de asociación y disociación reversibles que se pueden producir durante el auto-ensamblado de los bloques de construcción.
- iv) La interacción de los bloques de construcción con los disolventes, la interfase, etc...
- v) La dinámica del proceso de auto-ensamblado de los bloques de construcción.

Uno de los desafíos de la nanoquímica consiste en encontrar nuevas formas de sintetizar bloques de construcción que tengan no sólo una composición adecuada sino que presenten la misma forma y tamaño. En las estructuras construidas a partir de bloques de construcción, siempre existe cierto grado de dispersión en lo que a la forma y el tamaño se refiere. Esto da lugar a la aparición de defectos en la estructura final. Igual de importante es el desarrollar métodos que permitan la síntesis de bloques de construcción con una estructura superficial, carga y funcionalización particulares, ya que por ejemplo, las propiedades superficiales controlan las interacciones existentes entre los bloques así como las interacciones que se pueden producir con el medio en el que se encuentran. Esto determina en última instancia la geometría y las distancias a la que los bloques alcanzan el equilibrio en el sistema auto-ensamblado. La existencia de cierta movilidad de los bloques de construcción hace más fácil que se produzcan colisiones entre ellos. Dicha movilidad permite desde el punto de vista energético procesos de agregación y disgregación y movimientos correctivos de la estructura auto-ensamblada posibilitando al sistema alcanzar la forma más estable. Si se consigue que los bloques de construcción no interaccionen fuertemente entre sí, será posible

reorganizarlos para formar una estructura ordenada. Si por el contrario, los bloques interaccionan fuertemente, no se podrán ajustar las posiciones relativas dentro de la estructura ensamblada lo que se traduce en una menor ordenación dentro del sistema. Los efectos dinámicos involucrados en el ensamblado de los bloques de construcción pueden tener lugar en fase líquida, en una interfase aire/líquido o líquido/líquido, en la superficie del sustrato o en el interior del co-ensamblaje.

Una característica importante de los procesos de auto-ensamblado es que son jerárquicos. Me explico. Los primeros bloques de construcción se asocian para formar estructuras secundarias más complejas que resultan ser el siguiente nivel en la jerarquía. Este esquema de organización continúa hasta alcanzarse el máximo nivel jerárquico como se puede observar en la figura 1.5. Estas construcciones de tipo jerárquico presentan propiedades únicas que no exhiben los componentes que las forman. La jerarquía es una característica presente en numerosas estructuras auto-ensambladas de tipo biológico y comienza a ser la huella de identidad de los materiales formados a partir del ensamblaje de distintos componentes.

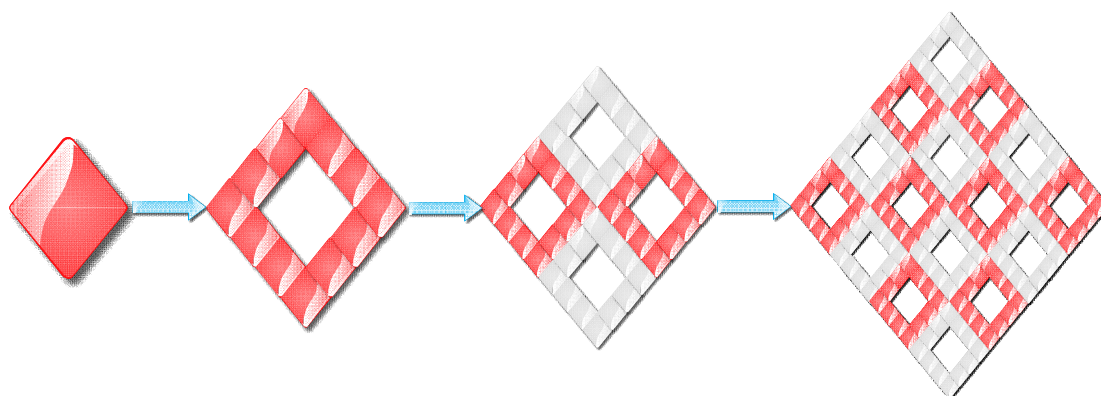


Figura 1.5 Esquema de la jerarquía seguida en un proceso de auto-ensamblado.

La obtención de un material por técnicas “ascendentes” implica que la síntesis de los bloques de construcción de los que está formado sea razonada. Como hemos visto las propiedades del material final dependen directamente de la forma, tamaño, composición, carga, etc., de los bloques de los que se encuentra constituido. Pero también hemos visto como para que el material se forme es fundamental que se produzca el auto-ensamblado de dichos bloques. Así, la formación espontánea de una estructura en particular viene no sólo determinada por el tamaño y la forma de sus componentes sino también por el mapa de fuerzas de interacción que se establecen entre ellos. Conocer el tipo de fuerzas de interacción que permiten el reconocimiento y por tanto el auto-ensamblado de los bloques de construcción, se ha convertido en otro de los grandes retos de la nanoquímica. Las fuerzas que dirigen la organización molecular pueden ser de tipo iónico, covalente, no covalente, de coordinación o interacciones por puentes de H.

La química supramolecular es la disciplina que estudia las uniones intermoleculares e interacciones que se establecen entre las moléculas, con el objetivo final de poder controlarlas. Jean Mari Lehn visionó la química supramolecular [Lehn 1993, Lehn 1995] como un campo que no podía escapar de los límites del nivel molecular e introdujo a la química en el estudio de cómo el reconocimiento molecular podía llevar a la formación de materiales supramoleculares auto-ensamblados. Las construcciones de Lehn están formadas por moléculas orgánicas e inorgánicas complementarias que se reconocen a través de interacciones intermoleculares del tipo llave-cerradura, lo que da lugar a la formación espontánea de las estructuras. El auto-ensamblaje es el método básico empleado en química orgánica para la obtención de materiales, donde la correcta elección de interacciones complementarias es fundamental para la formación de las distintas supramoléculas.

Rápidamente se reconoció que el auto-ensamblaje es un principio general que viene caracterizado por interacciones de tipo reversible y por un balance entre fuerzas

de tipo atractivo y repulsivo. Además es un fenómeno que abarca todas las escalas y que puede proporcionar la posibilidad de obtener materiales de una forma totalmente racional y predecible. La teoría de que la forma determina la función, es la fuerza que dirige el diseño racionalizado y la síntesis de nuevos materiales a través del ensamblaje controlado de los componentes moleculares [Zaworotko 2001, Halpern 2002, Day 2000, Lehn 2002].

En vista las limitaciones que presentan el ADN y los nanotubos de carbono, nuestra búsqueda de nuevos candidatos a hilos moleculares nos ha llevado en los últimos años a seleccionar los sistemas supramoleculares monodimensionales infinitos, los cuales en principio resultan ser candidatos ideales ya que como hemos visto su composición y propiedades pueden ser preseleccionadas. Dentro de estos sistemas se encuentran los polímeros de coordinación y los compuestos denominados polímeros MMX, los cuales se ha demostrado que presentan en estado sólido propiedades con un alto interés tecnológico [Kitagawa 1999, Mitsumi 2002a].

1.4 POLÍMEROS DE COORDINACIÓN Y POLÍMEROS MMX.

Los polímeros de coordinación [Janiak 2003, Kitagawa 2004] son organizaciones infinitas construidas a partir de iones o complejos metálicos y ligandos orgánicos, que se pueden auto-ensamblar en una, dos o tres dimensiones.

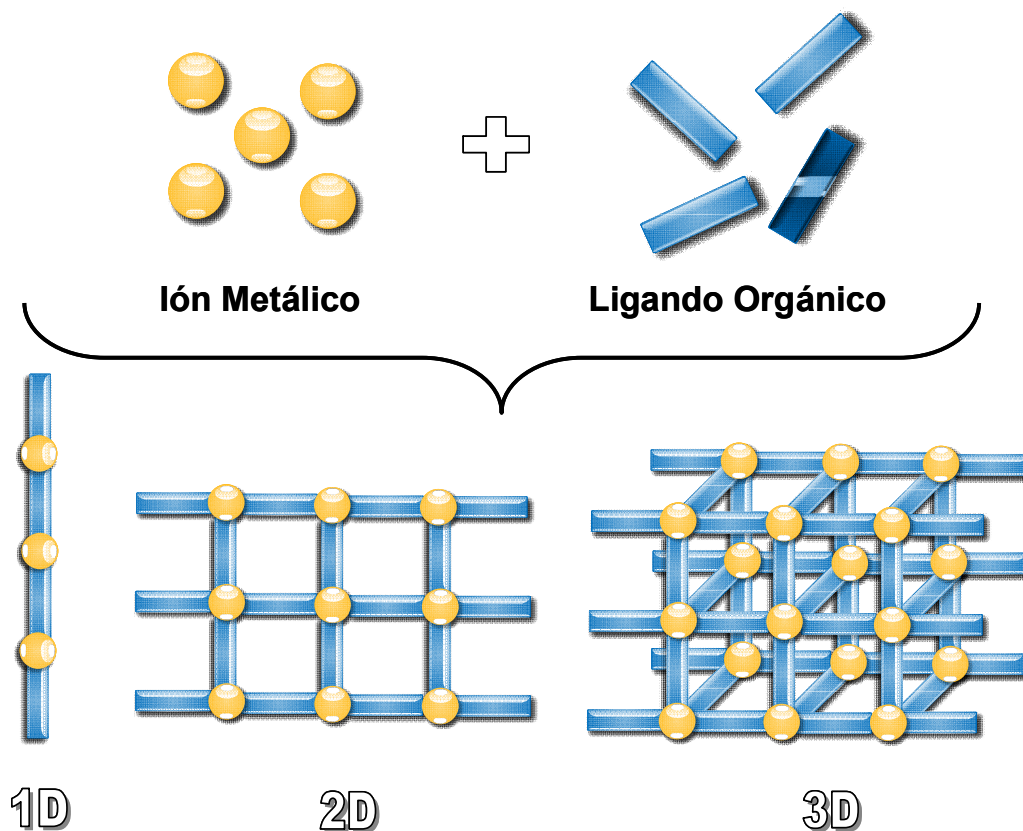


Figura 1.6 Los polímeros de coordinación se pueden organizar en una, dos o tres dimensiones

Se ha demostrado que estos compuestos presentan propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y porosas que hace que los materiales basados en polímeros de coordinación presenten prometedoras aplicaciones en diferentes campos.

En este tipo compuesto los iones metálicos se encuentran puenteados por ligandos orgánicos entre los que no se incluyen los organoóxidos (RO^-), organo fosfonatos (RPO_3^{2-}) y organosulfonatos (RSO_3^-), ya que la unión con el metal se produce en estos grupos únicamente a través de la parte inorgánica [Hagman 1999]. Los enlaces de coordinación, así como otro tipo de interacciones químicas débiles como son los enlaces de hidrógeno, las fuerzas de van der Waals, etc... determinan el

empaquetamiento de los polímeros en forma de cadenas 1D, redes 2D y organizaciones 3D.

En comparación con los compuestos supramoleculares discretos, los polímeros de coordinación infinitos presentan ciertas ventajas:

- i) La construcción de organizaciones estables con poros estructurales que posibilita que el polímero resultante presente funciones similares a la de las zeolitas y el carbono activo.
- ii) La ordenación adecuada de los iones metálicos hace que estos compuestos tengan interesantes propiedades magnéticas y eléctricas.
- iii) La presencia de diversos motivos estructurales (cadenas, hélices, cuadrados, rectángulos, y un largo etc...).

Las propiedades del polímero vienen definidas por los bloques de construcción implicados en el proceso de formación del complejo denominado, como ya hemos visto, auto-ensamblaje. El tamaño y geometría de los componentes así como las interacciones que se establecen entre ellos, controla la topología y dimensionalidad espacial de las estructuras basadas en polímeros de coordinación y por tanto, sus propiedades. A continuación se va a tratar más en detalle los ligandos y los metales, es decir, los bloques de construcción que pueden ser utilizados para la obtención de polímeros de coordinación.

1.4.1. EL LIGANDO ORGÁNICO.

Los ligandos orgánicos que dan lugar a la formación de polímeros de coordinación suelen ser multidentados, es decir, presentan dos o más centros de coordinación (átomos dadores). Este tipo de ligandos son conocidos como di, tri o tetratópicos dependiendo del número de átomos dadores que presenten. La adecuada

selección de los ligandos orgánicos es lo que permite el ajuste de las propiedades de estos compuestos y por tanto de sus aplicaciones. Generalmente en la construcción de polímeros de coordinación se emplean ligandos con átomos N y O dadores [Munakata 1999, Oxtoby 2002, Wu 1999] , pero existen muchos más entre los que caben destacar:

- i) **Ligandos de tipo inorgánico:** Los halogenuros (F, Cl, Br y I) son los ligandos más pequeños y simples que se conocen. Este tipo de ligandos forman parte de la estructura de un tipo particular de polímeros de coordinación conocidos como polímeros MMX, los cuales resultan ser muy interesantes debido entre otras a sus propiedades eléctricas. Estos compuestos se tratarán en detalle más adelante.
- ii) **Ligandos orgánicos:** De entre los ligandos orgánicos neutros los que mejor se conocen son las pirazinas y las 4,4'-bipiridinas. Los di-, tri-, tetra- y hexa- carboxilatos son por otro lado los ligandos aniónicos más representativos, aunque los polímeros de coordinación que presentan ligandos aniónicos no simétricos en su estructura (normalmente del tipo piridina $-X-COO^-$ donde X es un espaciador) han sido extensamente estudiados. No se pueden encontrar casi ejemplos en la literatura de polímeros de coordinación que presenten ligandos orgánicos catiónicos debido a la baja probabilidad de coordinación de este tipo de ligandos con el centro metálico.
- iii) **Metaloligandos:** Este tipo de ligandos se han desarrollado con el fin de funcionalizar los posible microporos y/o microcanales que pueden existir en la estructura del polímero con en objetivo de obtener bloques de construcción que den lugar a moléculas con propiedades magnéticas [Pei

1988, Abrahams 1994]. Los metaloligandos presentan diversas ventajas. La síntesis de metaloligandos multifuncionales es más sencilla que la de los ligandos orgánicos multifuncionales, inducen modificaciones en la coordinación, aportan propiedades anfóteras y los iones metálicos pueden jugar dos papeles, uno como ligandos conectores y otra como ramificadores de la estructura central, lo que puede dar lugar a propiedades novedosas.

- iv) **Aniones:** Cuando el polímero de coordinación presenta ligandos neutros, es necesaria, con el fin de obtener un compuesto neutro, la presencia de iones que contrarresten la carga. Sin embargo, estos aniones pueden desempeñar otro tipo de funciones, como son las de ocupar vacantes, regular la organización metalo-orgánica o actuar como ligandos de coordinación. Se ha demostrado que la adecuada elección de los aniones es determinante en la topología de los polímeros de coordinación [Noro 2002, Blake 2000, Carlucci 2002].

1.4.2 EL CENTRO METÁLICO.

En los polímeros de coordinación los átomos metálicos se encuentran unidos a los ligandos orgánicos por medio de enlaces de coordinación. La presencia en la estructura del complejo de este tipo de enlaces es la responsable de que estos compuestos presenten ciertas ventajas sobre los polímeros puramente orgánicos y sobre otras estructuras que se encuentran organizadas por medio de interacciones de tipo no covalente [Desiraju 1989]. Los enlaces de coordinación metal-ligando son interacciones que por ejemplo los enlaces de hidrógeno y presentan mayor direccionalidad que otro tipo de interacciones débiles como el apilamiento π - π , etc... Además la presencia de átomos metálicos posibilita la formación de ángulos ortogonales (90°) lo que unido a la

fuerza de interacción con el ligando, energía de estabilización y modos de coordinación (octaédrico, tetraédrico, plano-cuadrado, etc...), hace que el uso de diferentes metales puede dar lugar a un amplio número de construcciones. Diversos iones metálicos pueden ser agregados para formar unidades mayores empleando para ello los eslabones adecuados. Dichas agregaciones dan lugar a estructuras secundarias a partir de las cuales se construirá la estructura final del polímero.

El centro metálico puede estar formado por diferentes tipos de átomos o complejos metálicos:

- i) **Iones de metales de transición:** Debido a su comportamiento tan versátil los metales de transición son el centro metálico más utilizado en la construcción de polímeros de coordinación. Dependiendo del tipo de metal y de su valencia, se pueden formar diferentes geometrías lineales, tetraédricas, plano cuadradas, octaédricas... la mayoría de las cuales se pueden ver en el esquema 1.7.

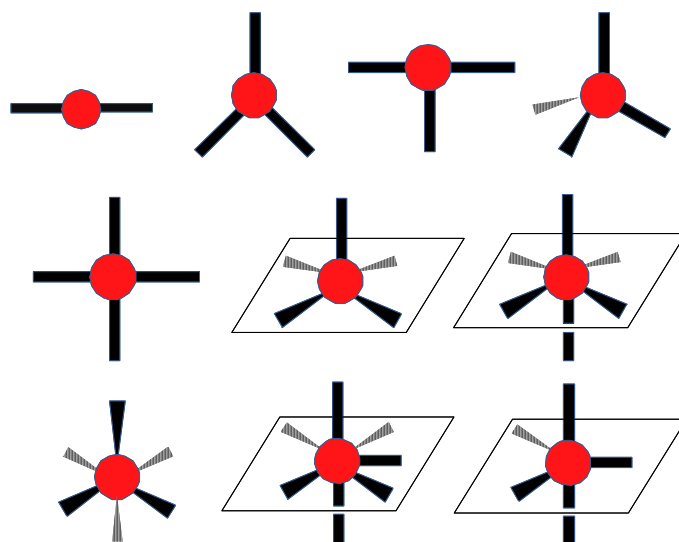


Figura 1.7 Geometrías que puede adoptar el centro metálico

- ii) **Iones lantánidos:** Hasta el momento se han obtenido un gran número de polímeros de coordinación cuya estructura está basada en átomos lantánidos. En la síntesis de este tipo de compuestos se suelen emplear ligandos polidentados del tipo sulfóxidos, carboxilatos, nitrilos, piridonas y lactamas [Carrad 1993, Doyle 1993, Mao 1999, Goodgame 1998]. A pesar de la dificultad para controlar la coordinación, los polímeros que presentan iones lantánidos como centro metálico son muy interesantes debido a las inusuales topologías estructurales a las que dan lugar. Además en este tipo de complejos se pueden generar vacantes por la eliminación de moléculas de disolvente coordinadas al ión lantánido. Estas vacantes pueden jugar un papel importante en procesos adsorción química y catálisis heterogénea.
- iii) **Clusters metálicos y complejos polinucleares:** Los carboxilatos son eslabones multidentados que dan lugar a la formación de ordenaciones rígidas debido a que permiten agregar los iones metálicos en forma de unidades polinucleares del tipo M-O-C [Ma 2000, Kim 2001].
- iv) **Complejos metálicos mononucleares:** Los complejos metálicos presentan la ventaja de que permiten controlar los puntos de unión. Los lugares de coordinación no deseados pueden ser bloqueados por ligandos quelato o macrociclos directamente unidos al ión metálico, quedando disponibles lugares de coordinación específicos, lo que resulta ser muy útil.

1.4.3 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN.

En la actualidad numerosos investigadores estudian el proceso de auto-ensamblado mediante el cual los iones metálicos y los ligandos interaccionan para dar

lugar a la formación de un polímero de coordinación determinado [Oxtoby 2002, Batten 1998, Wu 1998]. La auto-organización de los polímeros de coordinación se consigue mediante la combinación de sales metálicas y ligandos orgánicos en un disolvente apropiado bajo las condiciones adecuadas [Walton 2002]. El objetivo final de la síntesis de estos compuestos consiste en diseñar y obtener polímeros con propiedades catalíticas, eléctricas, magnéticas, de transición de spin, luminiscentes, ópticas y porosas que permitan su aplicación en diferentes áreas [Chen 1993] entre las que podemos encontrar:

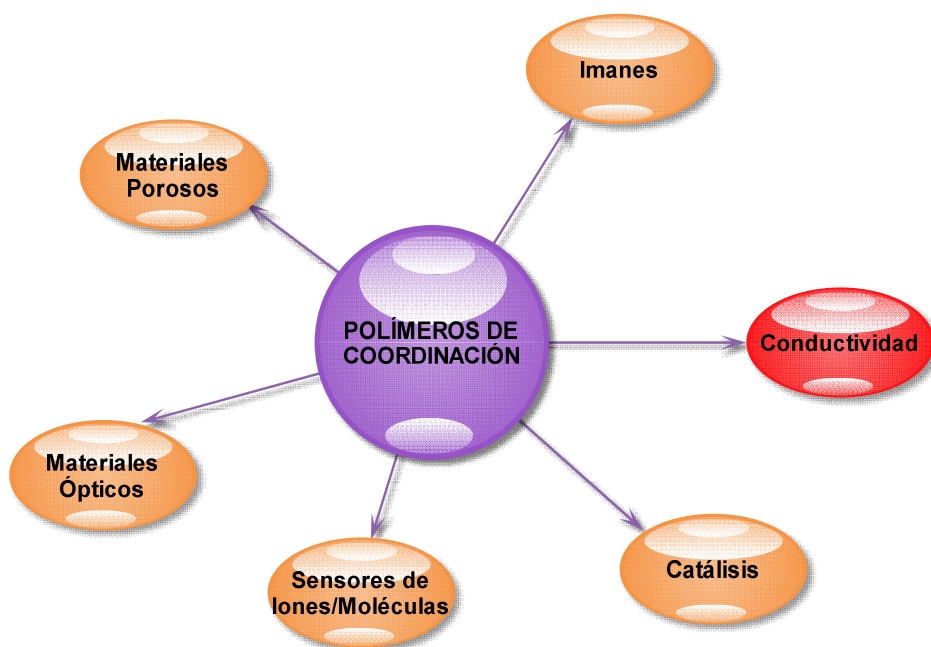


Figura 1.8 Principales propiedades y aplicaciones de los polímeros de coordinación

Adsorción de gases: El diseño de polímeros de coordinación nano o microporosos ha despertado gran interés. Los materiales porosos son sólidos cristalinos o amorfos que permiten el paso reversible de moléculas a través de su estructura debido a la presencia de agujeros en su superficie. Los polímeros de coordinación porosos podrían tener

aplicación en procesos de adsorción selectiva por tamaño, catálisis heterogénea [Rouhi 2000] e intercambio iónico [Barton 1999].

Las zeolitas y el carbono activo, compuestos cuya estructura está basada en enlaces covalentes, suponen ser el ejemplo clásico de sólidos porosos. Los polímeros de coordinación ofrecen ciertas ventajas sobre estos compuestos entre las que se incluyen las inusuales formas del poro, su síntesis (es más sencilla) y el hecho de que el tamaño y forma del poro pueden ser controladas. Sin embargo su aplicación se ha visto limitada debido a la pérdida de la cristalinidad del material tras eliminar la molécula huésped que ocupa los poros. La adsorción de gases que se puede producir en los sólidos porosos es de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones como son el almacenamiento y transporte de gas natural. Para la creación de adsorbentes adecuados la investigación se ha centrado en la síntesis polímeros de coordinación cuya estructura sea estable tras la eliminación de la molécula huésped.

Catálisis: La presencia de centros metálicos es la base de las aplicaciones catalíticas de los polímeros de coordinación. Dentro de los dos tipos de catálisis existentes, la homogénea y la heterogénea, esta última presenta la ventaja de que el catalizador se puede recuperar al final del proceso lo resultar ser muy importante a nivel industrial. Ciertos materiales inorgánicos y en especial las zeolitas resultan ser catalizadores heterogéneos muy útiles Aunque actualmente existe un interés creciente por el estudio de sólidos metalo-orgánicos con propiedades parecidas a las de las zeolitas, la actividad catalítica de estos compuestos aún no se conoce del todo bien. Se sabe que ciertos polímeros que presentan Zr, Ti e iones lantánidos como centro metálico tienen propiedades catalíticas [Sawaki 1998, Sawaki 1999]. La utilización de metaloligandos como centro metálico podría dar lugar a la formación de nuevos polímeros de coordinación con interesantes aplicaciones catalíticas.

Magnetismo: Los materiales contruidos a partir de moléculas magnéticas ofrecen numerosas ventajas sobre los tradicionales. Entre ellas se incluyen el hecho de que son materiales que presentan una menor densidad y métodos sintéticos más sencillos. Para que un compuesto presente propiedades magnéticas es necesario que se exista una íntima interacción entre los centros portadores de spin (normalmente los centros metálicos) dentro de la ordenación infinita. En los polímeros de coordinación se puede controlar la posición de los centros portadores de spin, y además, se pueden modificar los sistemas con el fin de mejorar sus propiedades magnéticas o incorporar otras propiedades adicionales que puedan ser de utilidad.

El campo del magnetismo molecular ha experimentado numerosos avances durante la última década. La disminución de la distancia existente entre los spins y su interacción 3D es importante, ya que un diseño óptimo puede dar lugar a procesos de magnetización espontánea a altas temperaturas. Así, el uso de pequeños ligandos puente del tipo CN^- , N_3^- , etc...puede fortalecer la interacción spin-spin entre los iones metálicos. Otra posibilidad consiste en el uso de radicales orgánicos como ligandos los cuales pueden servir no sólo como portadores de spin sino como ensamblajes a otros iones metálicos magnéticamente activos.

El uso de metaloligandos como centro metálico resulta ser una buena opción para la construcción de nuevos polímeros de coordinación bimetálicos que presenten fenómenos de magnetización espontánea. Pero estos no son los únicos polímeros de coordinación con interesantes propiedades magnéticas. Los derivados polinuclearos puenteados por ligandos azida [Mautner 1996, Rivas 1999] son una fuente de nuevos sistemas, mientras que los pequeños ligandos triclanometadina (tcm) y dicianamida (dca) debido a su elevada conjugación, pueden producir un acople muy fuerte de los spines entre los metales [Batten 1999].

Luminiscencia: Las propiedades luminiscentes de los polímeros de coordinación resultan ser interesantes debido a su estabilidad termal y a su capacidad para modificar la longitud de onda de emisión del compuesto orgánico debido a la presencia del metal coordinado al mismo. La combinación en los polímeros de coordinación de ligandos orgánicos y metales de transición es considerado como un método eficiente para la obtención de nuevos materiales electroluminiscentes los cuales tendrían potenciales aplicaciones como diodos emisores de luz (LEDs) [Dong 2002].

Actividad óptica no lineal: Los materiales con propiedades ópticas no lineales (NLO) son empleados como conversores de frecuencia y moduladores de la intensidad de la luz. Los óxidos metálicos del tipo LiNbO_3 , o los fosfatos son los materiales con los que se trabaja actualmente para la generación de segundos armónicos. A partir de polímeros de coordinación con estructuras ordenadas no centro simétricas y ligandos orgánicos hiperpolarizables se pueden construir materiales con propiedades ópticas no lineales [Lacroix 2001]. Los cromóforos NLO típicos presentan un buen donador de electrones y un aceptor conectados a través de un puente conjugado. El uso de grupos asimétricos y la rigidez de los ligandos puente facilita la buena conjugación entre los donadores y aceptores. En la práctica el combinar estos ligandos puente asimétricos con centros metálicos ha dado lugar a la síntesis racionalizada de estructuras 3D y 2D no centrosimétricas [Evans 2002]. Un problema común de los materiales NLO que presentan componentes orgánicos es sin embargo, la estabilidad térmica de la luz láser.

Quiralidad: Es de esperar que las arquitecturas supramoleculares quirales jueguen un importante papel en los dispositivos ópticos. Los materiales quirales microporosos podrían ser utilizados para la separación de enantiómeros o para su uso en síntesis de tipo quiral [Janiak 1997] En particular para los polímeros de coordinación el interés se centra en la obtención de hélices homoquirales. Se pueden encontrar ejemplos de

polímeros de coordinación formados por cadenas helicoidales en las que la quiralidad viene dada por el centro estereogénico de un ligando enantioméricamente puro [Bowyer 1998, Saalfrank 1999]. También existen ejemplos de hélices homoquirales formadas por componentes aquirales [Biradha 1999, Ezuhara 1999].

Conducción eléctrica: Hay que tener en cuenta que para que un polímero de coordinación sea conductor es necesario que la distancia entre los centros metálicos sea muy pequeña. Esta característica se cumple en un tipo particular de polímeros de coordinación, los polímeros MMX. Estos compuestos cuales presentan propiedades eléctricas muy interesantes que podría permitir su uso como hilos moleculares. En el siguiente apartado y debido a nuestro interés en los polímeros MMX se tratan en profundidad las características estructurales y eléctricas de este tipo de complejos.

1.4.4 POLÍMEROS MMX.

Los polímeros MMX se caracterizan por ser un tipo particular de polímeros de coordinación formados por unidades dimetálicas con estado de oxidación mixto unidas por halógenos puente (Cl, Br, o I). Los polímeros MMX presentan una ordenación espacial en forma cadenas unidimensionales infinitas.

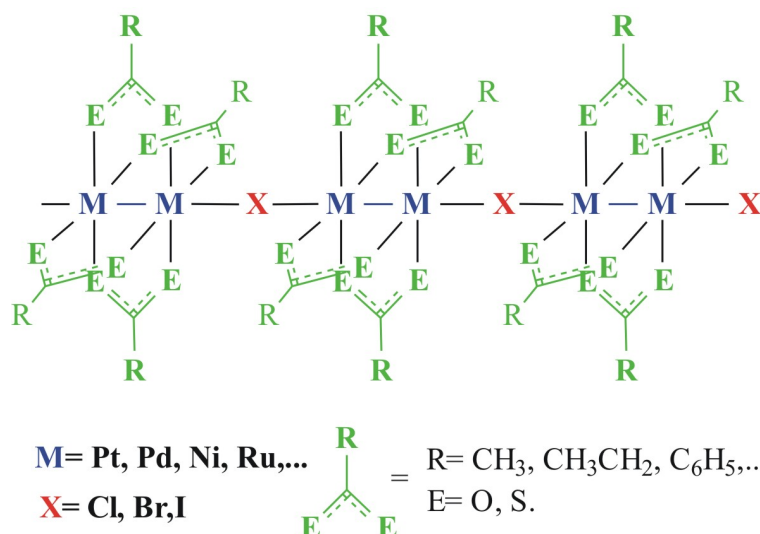


Figura 1.9 Esquema de la estructura de los polímeros MMX

Dentro de los polímeros MMX, cabe destacar aquellos cuya estructura está basada en Pt, ya que presentan interesantes propiedades en estado sólido. Hasta la fecha se conocen dos tipos de polímeros MMX de platino:

1 → Los tipo $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]$ ($\text{dta} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CS}_2^-$, $n=1-5$): que forman cadenas sin carga eléctrica neta [Bellito 1983, Bellito 1985, Ikeuchi 2002, Ikeuchi 2004, Ito 2003, Kitagawa 1999a, Kobayashi 2003, Mitsumi 2002, Saito 2005, Tanaka 2003].

2 → Los tipo $\text{R}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} =$ iones alquilamonio, iones aquildiamonio, iones de metales alcalinos, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, $\text{POP} = \text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^-$) que forman cadenas con carga neta negativa [Kurmoo 1985, Clark 1986, Matsuzaki 2003, Matsuzaki 2005].

En particular los complejos $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]$ han generado gran interés debido a sus propiedades eléctricas. Estos polímeros unidimensionales se comportan como conductores metálicos a temperatura ambiente, lo que resulta muy atractivo desde el

punto de vista de sus posibles aplicaciones nanotecnológicas ya que la mayoría de los dispositivos operan a temperatura ambiente.

En esta clase de polímeros dos átomos de platino se encuentran unidos por medio de cuatro ligandos dta ($C_nH_{2n+1}CS_2^-$, $n=1-5$) para formar estructuras del tipo $[Pt_2(dta)_4]$. Las unidades $[Pt_2(dta)_4]$ se encuentran a su vez puenteadas por iones yoduro formando cadenas Pt-Pt-I lineales. A pesar de que aún no se entiende bien el mecanismo que rige el transporte eléctrico de estos compuestos, lo cierto es que las medidas realizadas en cristales de estos polímeros muestran que presentan un comportamiento eléctrico muy particular. Además de conducir la electricidad a temperatura ambiente presentan a bajas temperaturas, una transición a un estado semiconductor. Se cree que dicha transición puede tener su origen en una distorsión tipo Peierls de estructura de las cadenas que conforman el polímero.

Dependiendo de la carga que presenten los átomos metálicos en el polímero, se han podido definir diferentes ordenaciones de la valencia para este tipo de compuestos [Wakabayashi 2006]:

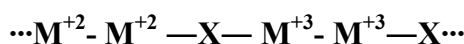
- i) Un estado en el que los metales presentan un valor medio de la carga (AV = Averaged valence state):



- ii) Un estado de polarización de la carga (CP = Charge polarization state):



- iii) Un estado de densidad de carga ondulado (CDW = Charge density wave state):



- iv) Un estado de polarización alternada de la carga (ACP = Alternate charge polarization state):



En los modos AV y CDW la distribución de carga dentro de las unidades binucleares es uniforme, mientras que los modos CP y ACP presentan polarización de la misma. En el caso de los modos CPW y CP, es de esperar que los halógenos puente se encuentren desviados del punto intermedio existente entre dos unidades diméricas $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4]$, mientras que en los modos AV y ACP los halógenos se encuentran situados en el medio. Los estados AV y CP, en los que la periodicidad de la cadena es M-M-X se corresponden respectivamente con un estado metálico y semiconductor Mott-Hubbard. En contraste, en los estados CDW y ACP, descritos como estados aislantes Peierls y Spin-Peierls, la periodicidad de las cadenas se duplica.

Debido a que la hibridación entre los orbitales de los iones Pt y los iones yoduro es mayor que la hibridación que se produce entre el metal y los iones cloruro y bromuro, es de esperar que en los polímeros que presenten yodo en su estructura, se produzca una estabilización de los diferentes estados de oxidación. Esto podría dar como resultado las transiciones de fase observadas en este tipo de compuestos.

Otro punto importante a tener en cuenta es que se ha comprobado que las propiedades físicas de estos complejos dependen en gran medida del ligando orgánico. La distancia entre las cadenas que componen el polímero viene controlada por la longitud del grupo alquílico presente en el ligando dta (ditioacetato). Estudios físicos demuestran que los polímeros $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]$ (dta=ditioacetato, $n=1$ donde n es el número de átomos de carbono presentes en el ligando RCS_2) y $[\text{Pt}_2(\text{dtp})_4\text{I}]$ (dtp: ditiopropionato, $n=2$), presentan un comportamiento metálico a temperatura ambiente, pero las temperaturas a las que se producen las transiciones de fase son distintas en ambos

compuestos. Por tanto podemos decir que la valencia del metal es sensible a los parámetros estructurales [Yamashita 2006].

Otros polímeros MMX de interés son aquellos cuya estructura está basada en rutenio [Barral 2003, Aquino 2004] de los cuales los derivados halógenotetracarboxilatodirreutenio (II,III) han sido los más estudiados desde el punto de vista de sus propiedades físicas y químicas. Estos compuestos presentan antiferromagnetismo monodimensional [Cotton 1993, Jiménez-Aparicio 2001] lo que demuestra que existe interacción magnética entre las unidades dimetálicas, por lo que también sería posible la existencia de interacción eléctrica. Estudios teóricos indican que estos compuestos son al menos semiconductores [Alexandre 2007].

Dejando a un lado las interesantes propiedades eléctricas de los polímeros MMX, estos compuestos resultarían ser unos adecuados candidatos a hilos moleculares también por sus propiedades estructurales. Como ya hemos visto podemos, mediante el uso de la nanoquímica, es posible preseleccionar los componentes estructurales de estos compuestos y modulando así sus propiedades finales. La presencia de cierto tipo de grupos químicos hace que estos polímeros puedan interaccionar con otras moléculas (como el ADN) que les puede servir como guía para formar diferentes arquitecturas.

En vista de las excelentes propiedades de estos compuestos, es fácil pensar que podrían tener numerosas aplicaciones nanotecnológicas. En esta tesis nos hemos centrado en estudiar si en concreto los polímeros de coordinación y MMX unidimensionales son un nuevo candidato a hilo molecular, para lo cual la habilidad para organizar y caracterizar eléctricamente estas moléculas en superficie es fundamental. El objetivo principal que nos marcamos consistía en el desarrollo de nuevos métodos para organizar y aislar a escala nanométrica, cadenas de polímeros de coordinación monodimensionales y MMX, con el objetivo de caracterizar y estudiar sus

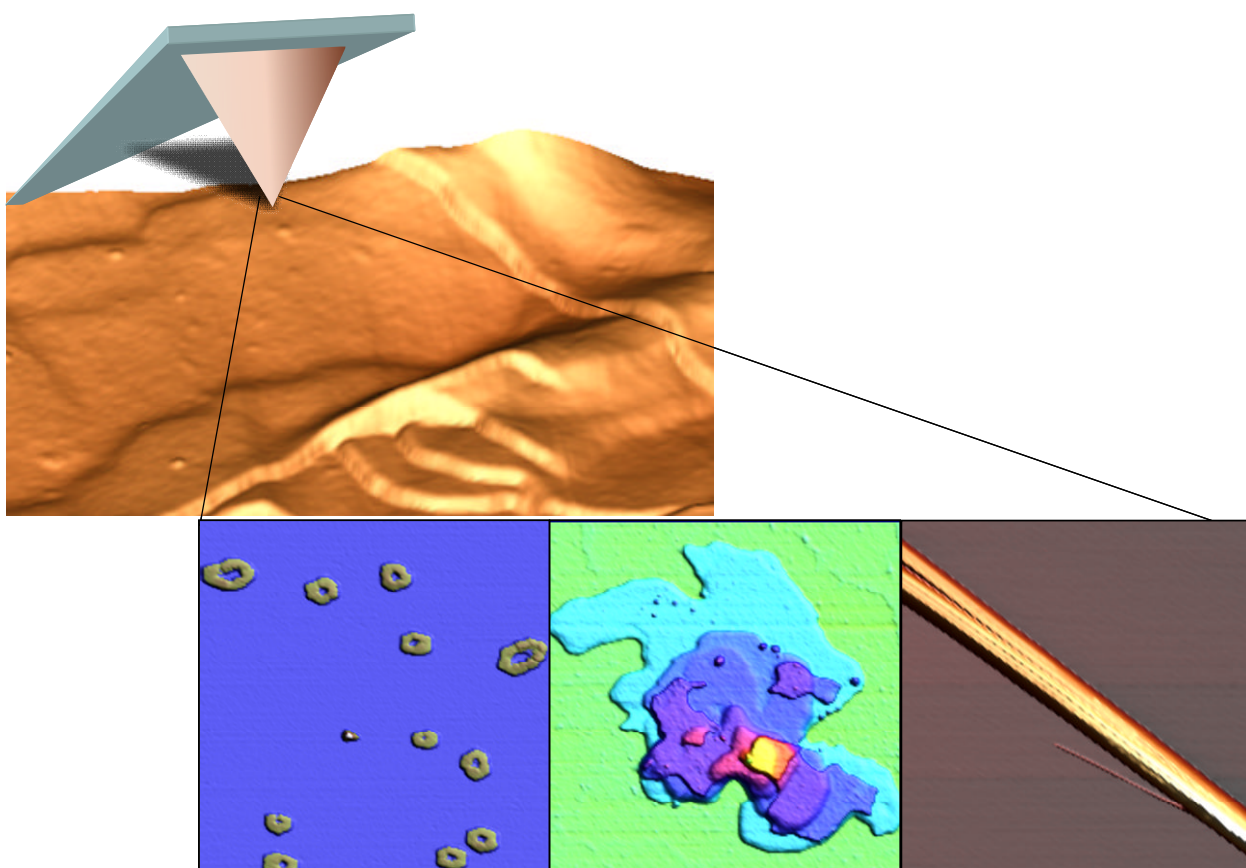
propiedades eléctricas y, por tanto, buscar sus posibles aplicaciones tecnológicas como componentes de nanocircuitos eléctricos.

La caracterización morfológica e investigación de las propiedades de los hilos moleculares se puede realizar empleando diversas técnicas físicas. De entre todas ellas, la microscopía de proximidad ha demostrado ser uno de los métodos más sencillos y eficaces para el estudio de la materia a escala nanométrica.

En el siguiente capítulo se va a realizar una introducción a la microscopía de proximidad y en especial a la microscopía de fuerzas atómicas, ya que a lo largo de esta tesis se ha hecho uso de esta técnica para realizar la caracterización morfológica y eléctrica de cadenas de polímeros de coordinación y MMX adsorbidas en superficie.

Capítulo 2

INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS.



Representación de una micropalanca de AFM midiendo una superficie. Las imágenes de topografía que se muestran han sido adquiridas mediante esta técnica.

2.1 INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE PROXIMIDAD.

Normalmente cuando pensamos en un microscopio se nos vienen a la cabeza el óptico o el electrónico, o por lo menos eso me ocurría a mí. Pero al entrar en mi grupo de trabajo conocí una nueva familia de microscopios, los microscopios de campo cercano. Personalmente el descubrimiento de estos microscopios me fascinó ya que gracias a ellos se pueden “ver” átomos y moléculas, caracterizar sus propiedades e incluso manipularlos

La microscopía de campo cercano es una técnica que abarca un gran número de microscopios cuyo denominador común es el uso de una punta que se acerca a una distancia nanométrica o subnanométrica a una superficie. A diferencia de las técnicas tradicionales en las que la imagen se obtiene haciendo incidir un haz de electrones o fotones sobre una muestra, la información en la microscopía de campo cercano se obtiene por las diferentes interacciones que se establecen entre la punta y la muestra. De entre toda la familia de microscopios de proximidad cabe destacar dos: el microscopio de fuerzas túnel o STM (scanning tunneling microscope) y el microscopio de fuerzas atómicas o AFM (atomic force microscope).

El antecesor de todos los microscopios de proximidad es el microscopio de efecto túnel (STM). En 1981, los investigadores Binnig y Rohrer desarrollaron un sistema que permite el estudio de la topografía de un sustrato o superficie con resolución atómica [Binnig 1982], utilizando para ello la corriente túnel que se establece entre el último átomo de la punta y los átomos del sustrato (figura 2.1a). En el STM se aplica una diferencia de potencial entre una punta conductora y una muestra de tal modo que cuando la punta se encuentra muy cerca de la superficie, los electrones comienzan a tunear entre la punta y la muestra o viceversa (dependiendo del signo del potencial aplicado). A pesar de que esta técnica es considerada un avance fundamental para la investigación científica, sus aplicaciones son limitadas, ya que es necesario que tanto la

punta como la superficie estudiada conduzcan la electricidad, por lo que únicamente se pueden caracterizar muestras conductoras o semiconductoras.

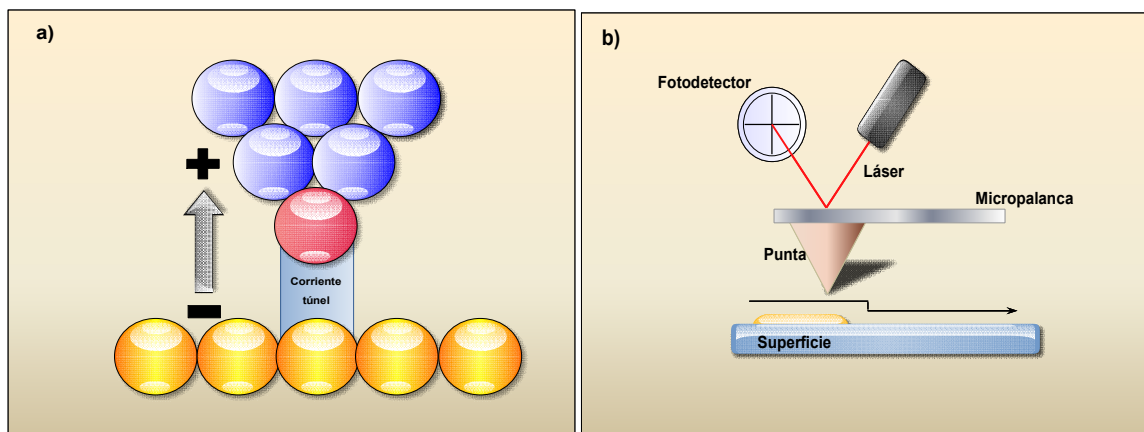


Figura 2.1. a) Esquema de la interacción punta-superficie en un STM b) Esquema básico del funcionamiento de un AFM

En 1986 Binnig y Quate crean el microscopio de fuerzas atómicas (AFM), un nuevo sistema que a diferencia del STM permite la caracterización de superficies tanto conductoras como aislantes [Binnig 1986]. El AFM crea imágenes tridimensionales de la topografía de una muestra de un modo mecánico, empleando para ello una punta muy afilada (con un radio típico entre los 10-50 nm) que se encuentra en el extremo de un microfleje. Durante la medida la punta se sitúa muy cerca de la superficie de tal forma que interacciona con la misma por medio de una serie de fuerzas. La interacción punta-muestra hace que el microfleje se flexione o deflecte. Midiendo esta deflexión podemos componer un mapa de la topografía de la muestra objeto de estudio. Existen diferentes tipos de fuerzas que pueden provocar la deflexión de la palanca, aunque entre todas, las que suele estar asociada al AFM es una fuerza interatómica conocida como fuerza de van der Waals.

En la figura 2.1b se puede ver un esquema básico del funcionamiento de un AFM. La fuerza de interacción punta-muestra es medida gracias a que la deflexión del microfleje es detectada por un sensor de fuerzas. Esta señal es enviada a un sistema de retroalimentación que dirige el movimiento en el eje z de un piezoeléctrico sobre el que se sitúa la muestra. El sistema de retroalimentación emplea la señal medida por el sensor de fuerzas para mantener constante la distancia punta-muestra. Cada vez que el equipo lee una línea en X el piezoeléctrico se desplaza en el eje Y generándose así la imagen completa de la muestra. Esta sería una forma muy sencilla de explicar el funcionamiento de un AFM, pero debido a que ha sido una técnica fundamental para el desarrollo de esta tesis, he considerado oportuno describir más en detalle el funcionamiento de los componentes básicos de los que consta el equipo utilizado.

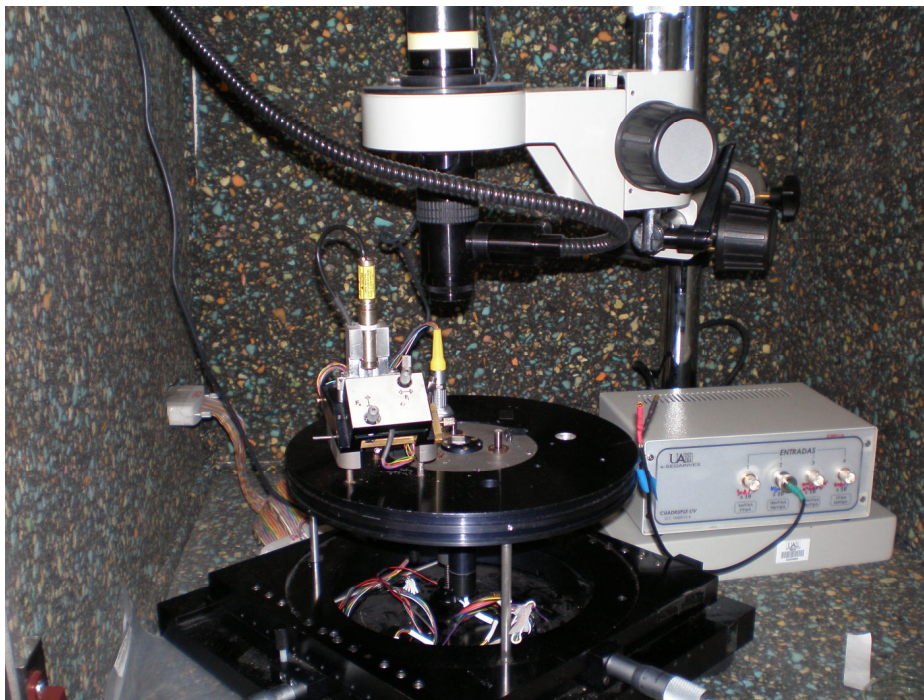


Figura 2.2 Equipo de AFM utilizado durante la tesis

2.2 COMPONENTES BÁSICOS DEL AFM.

2.2.1 → Sistema de barrido.

Normalmente el mecanismo utilizado para controlar el movimiento de la muestra durante la medida está fabricado con materiales piezoeléctricos.

Los piezoeléctricos son un tipo de material cerámico cuyas dimensiones cambian al aplicar un potencial. El cambio depende del material del que esté hecho el piezoeléctrico, de su geometría y de la magnitud del voltaje aplicado. Normalmente el coeficiente de expansión de un piezoeléctrico es del orden de 0.2 nm por voltio. Esto es, si el voltaje aplicado al piezo es de 1 voltio, el material se expandirá 0.2 nm. Existen dos tipos de cerámicas, las duras y las blandas. Las cerámicas duras presentan coeficientes de expansión pequeños pero tienen un comportamiento más lineal, mientras que las cerámicas blandas presentan mayores coeficientes de expansión pero tienen un comportamiento menos lineal.

Normalmente, los piezoeléctricos utilizados en los microscopios de fuerzas atómicas suelen estar hechos de un material tipo perovskita al que se añaden agentes dopantes. El resultado es la obtención de un sólido policristalino que tras su fabricación se polariza. Dicha polarización es lo que permite que el movimiento del piezoeléctrico se produzca y no se pierde a no ser que calentemos el material por encima de su temperatura crítica o apliquemos potenciales demasiado elevados. Desde el punto de vista eléctrico, un piezoeléctrico se comporta como un capacitor, acumulando carga en su superficie. Una vez que el material piezoeléctrico es cargado permanece así, a no ser que la carga se disipe.

El piezoeléctrico del AFM utilizado en esta tesis tiene forma de tubo hueco. La parte externa del tubo se encuentra unida a una serie de electrodos que lo dividen en cuatro segmentos verticales en los que se va a producir el movimiento: +X, +Y, -X y -Y. Otro electrodo unido al centro del tubo permite el movimiento del piezoeléctrico en

el eje Z. Cuando por ejemplo se aplica un voltaje en los electrodos unidos a los segmentos +X y -X, la tensión inducida hace que el piezoeléctrico presente un movimiento de ida y vuelta en el eje X. Si el voltaje se aplica en el eje Z se consigue que el material se expanda y se contraiga verticalmente de una forma proporcional al voltaje aplicado. El tamaño del área escaneada depende de la longitud, diámetro, grosor y coeficiente de tensión del material cerámico del que está fabricado el tubo. Las áreas barridas en la dirección X-Y son menores a 100 micras y los tiempos de medida pueden variar desde los segundos hasta las decenas de minuto (dependiendo del tamaño del área escaneada y de la altura de la muestra). En el eje vertical se pueden medir alturas que van desde los pocos ángstrom hasta la micra. Por tanto la magnificación del objeto medido con AFM es de 100 veces en el eje horizontal (x-y) y de 100.000.000 de veces en el eje vertical.

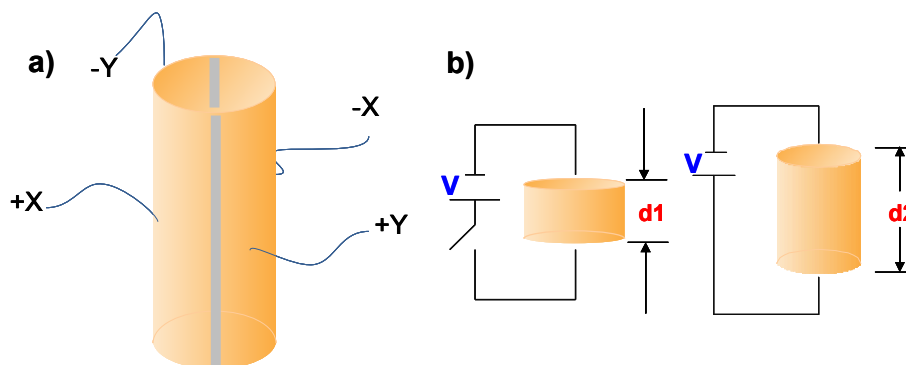


Figura 2.3. a) Esquema del tubo piezoeléctrico utilizado para mover la muestra b) Un piezoeléctrico se expande rápidamente cuando se aplica un potencial entre sus extremos

Idealmente, el piezoeléctrico debería de elongarse y contraerse de forma proporcional al voltaje aplicado. Sin embargo esto no es siempre así debido a que estos materiales presentan comportamientos no ideales. De entre todos ellos los más importantes quizá sean la histéresis y el arrastre (creep). El comportamiento no lineal intrínseco a los materiales piezoeléctricos viene dado por la relación $\Delta y/y$ en la que Δy es la máxima desviación que se produce con respecto al comportamiento lineal e Y es la

expansión lineal ideal a un voltaje dado. La histéresis deriva de la tendencia que tiene el material por mantener su forma original. Si representamos la elongación del piezoeléctrico en función del voltaje aplicado, podremos ver que el comportamiento del material no es el mismo cuando se alarga que cuando se contrae. Por tanto la histéresis se define como la máxima diferencia existente entre las curvas de elongación y contracción del piezoeléctrico a un voltaje dado. Cuando la cerámica se expande existe una no linealidad negativa y viceversa cuando se contrae.

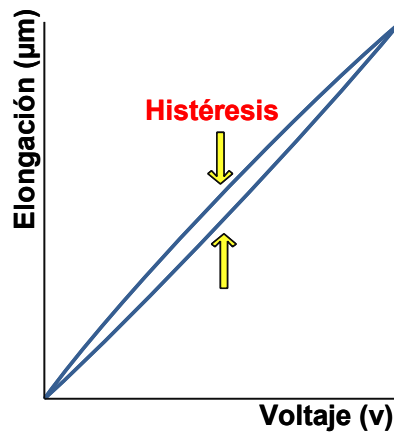


Figura 2.4 Histéresis de un piezoeléctrico

Por otro lado el arrastre o creep es consecuencia de un cambio brusco en el voltaje aplicado. Cuando esto ocurre el piezoeléctrico cambia sus dimensiones en dos pasos: el primer cambio dimensional se produce en tan sólo unos milisegundos mientras que el segundo tarda mucho más tiempo en producirse. Cuantitativamente el creep se mide como la diferencia entre el segundo y el primer cambio dimensional.

Otro efecto importante de los piezoeléctricos es el conocido como arrastre térmico o drift y es debido a que normalmente el AFM trabaja en ambientes en los que la temperatura no es constante. Cualquier cambio en la temperatura hace que se expandan

o contraigan los segmentos de los que está formado el piezoeléctrico. Debido a que estos segmentos están hechos normalmente de materiales diferentes sus coeficientes de expansión térmica son distintos, haciendo que la muestra se desplace y que por tanto se pierda la posición de medida. Como consecuencia de esto no se puede disminuir el tamaño de la imagen sin perder la zona seleccionada y en ocasiones es casi imposible realizar la medida de áreas pequeñas.

Si el comportamiento lineal de lo piezoeléctricos no se corrige, el resultado será la obtención de imágenes distorsionadas.

2.2.2 → Cabeza.

La cabeza la parte del sistema en la que se encuentran los dispositivos ópticos utilizados para detectar la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. El sistema empleado para este fin en el equipo utilizado durante esta tesis, consistía en una luz láser que se hacía incidir en el extremo del microfleje. De este modo el láser se reflejaba en el centro de un fotodetector de 4 secciones. Cuando la punta y la muestra interaccionan, la posición del láser en el fotodiodo cambia. Dicho cambio resulta ser proporcional a la fuerza de interacción punta-muestra y por tanto es la señal que el equipo emplea para poder trazar la imagen. Geométricamente se calcula que la deflexión en el extremo de la micropalanca es igual al movimiento del láser a través del fotodiodo.

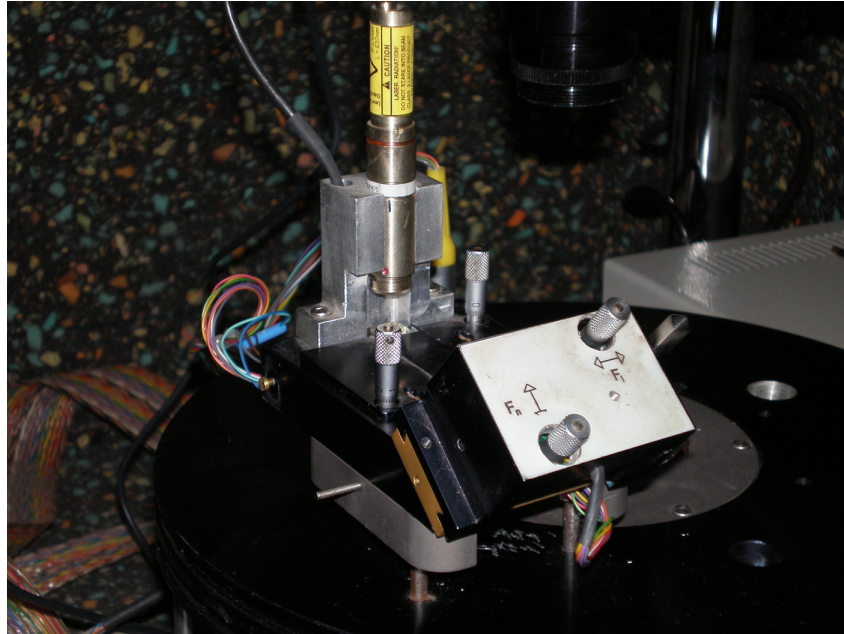


Figura 2.5 Fotografía de la cabeza del equipo de AFM utilizado en esta tesis

Este tipo de sensor de fuerzas requiere que cada vez que se vaya a realizar una nueva medida el láser sea alineado en el extremo de la micropalanca y que se confirme que la luz incide en el centro del fotodiodo, calibrándose así en cero la fuerza. En la actualidad, aunque existen otros métodos, debido a su simplicidad, la mayoría de los equipos de AFM emplea este sistema para la detección de las fuerzas de interacción punta-muestra.

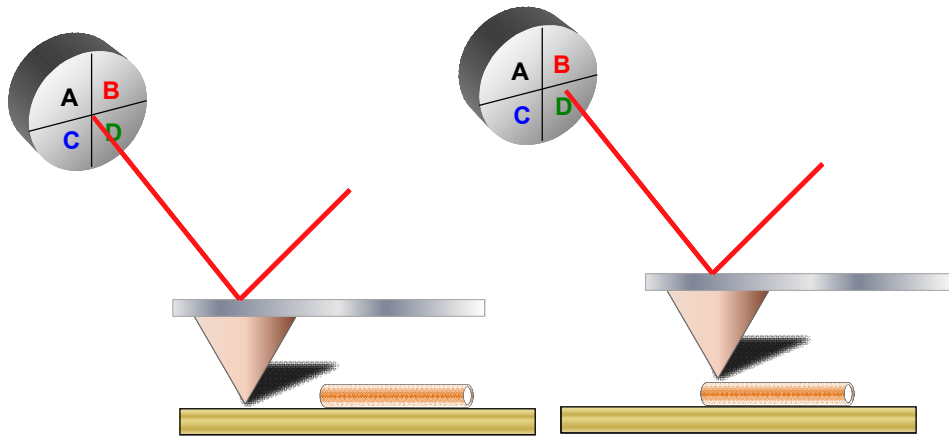


Figura 2.6 El AFM utilizado en esta tesis emplea como detector de fuerzas un fotodiodo de 4 cuadrantes en el que incide la luz láser reflejada en el extremo de la micropalanca. Cuando la punta y la muestra interactúan, la posición del láser cambia.

La cabeza se apoya sobre tres tornillos micrométricos de los cuales dos son manuales y uno se encuentra conectado a un motor. En el AFM existen dos elementos que se mueven en el eje z: el primero de ellos es, como hemos visto, el piezoeléctrico y el segundo es el tornillo acoplado al motor que permite realizar una primera aproximación de la punta a la muestra.

Debajo de la cabeza del AFM se sitúa el soporte sobre el que se coloca el chip que contiene el microfleje. Este soporte tiene un pequeño piezoeléctrico que es el que hace oscilar la punta cuando es requerido. Resulta ser un sistema muy sencillo que va acoplado a la parte inferior de la cabeza a través de la cual recibe los voltajes necesarios para su funcionamiento.

2.2.3 → Electrónica.

La electrónica juega un papel muy importante ya que es la parte del equipo que controla el funcionamiento de la cabeza y del piezoeléctrico. Las principales funciones de la electrónica son:

- Generación de las señales que permiten el barrido en X-Y.

- Recibe la señal medida por el sensor de fuerzas, la cual es proporcional a la interacción punta-muestra y genera el voltaje que controla el movimiento del piezo en el eje Z.
- Genera las señales que controlan el movimiento del motor de aproximación en Z.
- Reúne las señales que dan lugar a la imagen que se observa en el ordenador.

Los principales componentes de la electrónica son:

Sistema de retroalimentación: El sistema de retroalimentación mantiene la fuerza o la oscilación constante con respecto a un valor que se establece como referencia o “set point”. Para ello, el sistema de retroalimentación compara la señal medida por el sensor de fuerzas con el valor de referencia. La diferencia entre ambos es enviada a través del control de retroalimentación que genera una nueva señal que es la que dirige el movimiento del piezoeléctrico en el eje z.

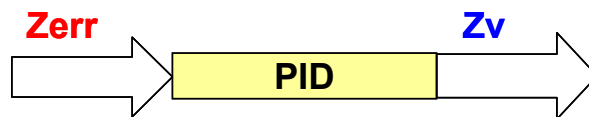


Figura 2.7 El sistema de retroalimentación recibe la señal medida por el sensor de fuerzas calculando la diferencia entre esta señal y el valor de referencia devuelve una nueva señal que controla el movimiento del piezoeléctrico

La diferencia entre la señal medida por el sensor de fuerzas y el valor de referencia del equipo es procesada según la siguiente ecuación: $Z = P \cdot Z_{err} + I \int Z_{err} dt + D \cdot dZ_{err}/dt$. Cuando los parámetros P, I, D son optimizados conseguimos que la diferencia entre las señal medida y el valor de referencia se minimice. De este modo el equipo responderá apropiadamente ante la presencia de diferentes objetos y por tanto la punta podrá seguir la topografía de la superficie. El control del sistema de retroalimentación se puede

realizar por medio de sistemas analógicos o digitales. La principal ventaja de los sistemas digitales es que se pueden configurar para que realicen múltiples funciones.

Control digital: El Procesador Digital de Señales o DSP se inserta en el ordenador (desde el que el usuario controla el equipo) y se conecta directamente a la electrónica del equipo. En la tarjeta DSP existen cuatro convertidores de señales digitales a analógicas (DAC), que controlan el movimiento del piezo así como el voltaje aplicado a la punta o la muestra y cuatro convertidores de señales analógicas a digitales (ADC), que son los canales de entrada de las señales de la cabeza al ordenador. Queda una canal de entrada libre para medir otra magnitud como puede ser por ejemplo la corriente. Por tanto, básicamente, las señales procesadas en el DSP son:

- La señal medida por el sensor de fuerzas
- La señal que controla el movimiento del piezo en el eje z
- La amplitud
- La fase

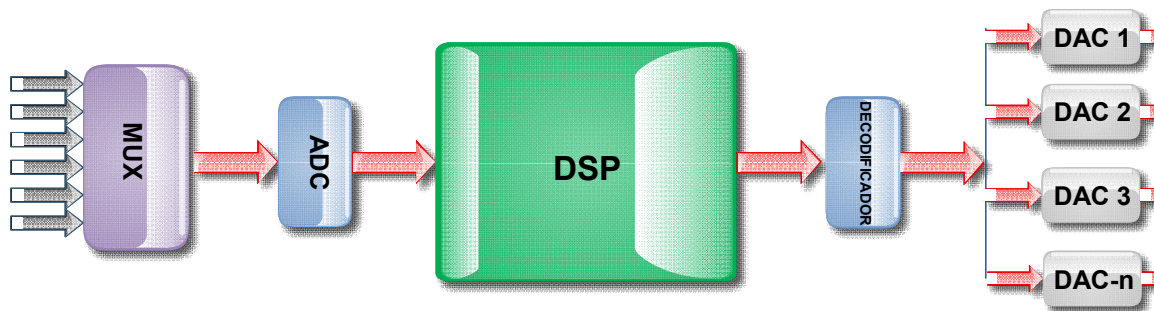


Figura 2.8 Diagrama del control digital de la electrónica de un AFM. Todas las funciones del controlador analógico son manejadas mediante un software gracias al DSP. Entre las señales de entrada al sistema ADC se incluyen las medidas realizadas por el sensor de fuerzas. Entre las señales de salida del DAC se incluyen aquellas que controlan el movimiento en x,y,z del piezoeléctrico.

El piezoeléctrico requiere altos voltajes para su funcionamiento. Aunque los voltajes del DSP se encuentren limitados a $\pm 3\text{V}$ pueden ser amplificados mediante la selección por parte del usuario de diferentes ganancias

Generación de las señales en los ejes XY: Los generadores de la señal XY crean una serie de rampas de voltaje que dirigen el movimiento del piezoeléctrico en los ejes X e Y. El área de barrido se establece ajustando los voltajes máximo y mínimo mientras que la posición de barrido se fija compensando los voltajes aplicados al piezo. Finalmente la orientación del barrido puede ser modificada cambiando la fase entre las señales. El área máxima que el piezo puede medir viene determinada por la ganancia y el voltaje máximo que el piezo puede tolerar. Si el potencial máximo son 100 V, entonces el área máxima que podrá barrer será de 100 micras.

2.3 MODOS DE FUNCIONAMIENTO DEL AFM.

Existen diferentes tipos de fuerzas que pueden hacer que se produzca la deflexión del microfleje, determinando el tipo de fuerza medida el modo de operación del microscopio. Las interacciones más importantes que contribuyen a la deflexión de la micropalanca son: la interacción repulsiva de corto alcance que origina las fuerzas de contacto, la interacción magnética y electrostática y la interacción de van der Waals. Como ya se ha comentado en apartados anteriores el tipo de fuerzas más importante que actúa entre la punta y la muestra es la fuerza de van der Waals debido a que este tipo de interacción está siempre presente. En la figura 2.9 se representa la dependencia de las fuerzas de van der Waals con la distancia punta muestra.

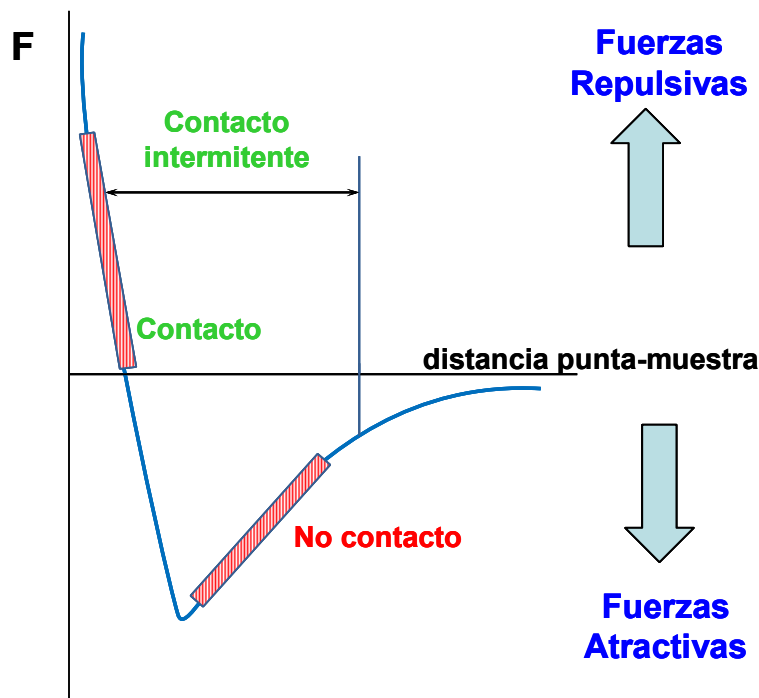


Figura 2.9 Representación de las fuerzas de van der Waals en función de la distancia

En la curva se pueden observar dos regímenes:

1. El régimen de contacto → En el que las fuerzas de van der Waals que actúan entre la punta y la muestra son de tipo repulsivo.
2. El régimen de no contacto → En el que las fuerzas de van der Waals que actúan entre la punta y la muestra son de tipo atractivo.

Dependiendo el tipo de fuerzas de van der Waals medidas podemos encontrar diferentes modos para la adquisición de las imágenes.

2.3.1 Modo contacto (contact mode).

Para entender mejor la forma en que se adquiere la imagen en modo contacto echémosle de nuevo un vistazo a la figura 2.9 en la que se representa la dependencia de

las fuerzas de van der Waals con la distancia punta-muestra. En el lado derecho de esta curva se representa como los átomos de la punta y la muestra se encuentran inicialmente separados por una distancia considerable. Según aproximamos la punta a la muestra, lo que ocurre en primer lugar, es que los átomos se atraen débilmente. Si seguimos acercando la punta, la atracción seguirá aumentando hasta que llega un momento en que los átomos de la punta y la muestra se encuentren tan cerca, que sus nubes electrónicas se repelen. La magnitud de la fuerza atractiva va disminuyendo hasta que se hace cero cuando la distancia entre los átomos de la punta y la muestra es de tan sólo unos pocos angstroms (aproximadamente la longitud de un enlace químico). Cuando la fuerza de van der Waals neta es de carácter repulsivo decimos que los átomos de la punta y la muestra están en contacto.

Las fuerzas de van der Waals de tipo repulsivo hacen que los átomos no se puedan aproximar más. Esto implica que la micropalanca tenderá a flexionarse en lugar de que distancia punta-muestra disminuya durante la medida. Si se emplean micropalancas muy rígidas la fuerza que se ejercerá sobre la superficie será elevada y como consecuencia la punta deformará la muestra, dañándola.

Además de las fuerzas de van der Waals, durante las medidas en modo contacto actúan otros dos tipos de fuerzas: la fuerza de capilaridad ejercida por la capa de agua presente en el ambiente y la fuerza ejercida por el propio microfleje.

La fuerza de capilaridad es una fuerza de tipo atractivo ($\sim 10^{-8}$ N) que da lugar a la aparición de interacciones adhesivas [Shaefer 1995]. Este tipo de fuerzas ayudan a mantener la punta en contacto con la superficie y su magnitud depende de la distancia punta-muestra.

Por otro lado la fuerza ejercida por el microfleje viene dada por la ley de Hooke:

$$F = -k \cdot d$$

donde k es la constante de fuerza y d es el desplazamiento del microfleje.

La constante de fuerza se puede calcular si se conocen las dimensiones y el material del que está hecho el microfleje². En el modo contacto el sistema de retroalimentación controla que la fuerza aplicada por la punta sea constante durante la medida.

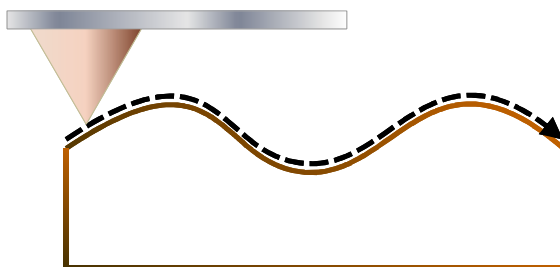


Figura 2.10 Representación del barrido de la punta en modo contacto

En el periodo en el que la punta y la muestra se encuentran en contacto, la fuerza de capilaridad se vuelve constante debido a que la distancia punta-muestra es virtualmente incompresible, asumiendo por tanto que la capa de agua que se forma sobre la superficie es homogénea. Sin embargo, la fuerza ejercida por la micropalanca es variable. El valor total de la fuerza que ejerce la punta sobre la superficie varía desde los 10^{-8} hasta los $10^{-7}/10^{-6}$ N. La suma de la fuerza de capilaridad y la fuerza que ejerce el microfleje han de ser equilibradas por las fuerzas de van der Waals de tipo repulsivo.

Una de las limitaciones más importantes del modo contacto deriva las fuerzas laterales o de fricción que se producen durante la medida. Estas fuerzas tienen efectos devastadores en muestras blandas ya que pueden deformar o desplazar las nanoestructuras que se encuentran débilmente unidas a una superficie. Para la medida de este tipo de muestras se han desarrollado otros métodos de barrido menos invasivos.

² Normalmente la mayoría de los fabricantes de puntas indican el valor de la constante de fuerza.

2.3.2. Modo Dinámico (tapping mode).

Los problemas derivados del modo contacto se pensó que se podrían solucionar si se hacía oscilar la punta a una distancia cercana a la superficie de la muestra [Martin 1987, Thundat 1993]. De este modo se eliminarían las fuerzas de fricción que dañan las muestras. Las fuerzas de van der Waals que actúan en este caso son de tipo atractivo, siendo la fuerza total ejercida por la punta del orden de los 10^{-12} N. Esta es una técnica idónea para realizar el estudio con AFM de muestras blandas, ya que en cada oscilación, cuando la punta se encuentra lejos de la superficie no existen fuerzas horizontales sobre la micropalanca, eliminándose así las fuerzas presentes en el modo contacto. Este modo de medida fue empleado a lo largo de esta tesis, ya que las muestras preparadas no eran lo suficientemente duras como para medirlas en modo contacto.

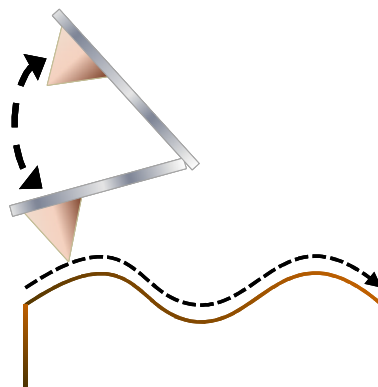


Figura 2.11 Representación del barrido de la punta en modo dinámico (tapping mode)

En el modo dinámico, empleando un piezoeléctrico se hace oscilar la micropalanca cerca de su frecuencia de resonancia (la cual depende del material y de la dimensiones de la micropalanca), alcanzándose una amplitud que va desde las decenas hasta las centenas de angstroms. Durante el barrido el sistema es capaz de detectar los cambios que se producen en la frecuencia de resonancia (debidos a la interacción punta-muestra) generándose así la imagen de la topografía de la muestra.

La frecuencia de resonancia de la micropalanca se define como la raíz cuadrada de su constante de fuerza:

$$\omega = c \sqrt{k}$$

donde c es una constante de proporcionalidad y k es la constante de fuerza.

La constante de fuerza varía con el gradiente de fuerzas que actúan sobre el microfleje, y por tanto, si la constante de fuerza varía, según la ecuación anterior, la frecuencia de resonancia también se verá modificada. Podemos decir entonces que los cambios de la frecuencia de resonancia del microfleje son debidos directamente a la topografía de la muestra.

En este modo de medida el sistema de retroalimentación intenta mantener el valor de la amplitud de oscilación constante, moviendo para ello el piezoeléctrico sobre el que situamos la muestra hacia arriba o hacia abajo. De este modo se consigue que la distancia punta-muestra permanezca constante. El movimiento del piezoeléctrico se utiliza como fuente para generar la información que dará lugar a la imagen. La gran sensibilidad que presenta el sistema para detectar los cambios que se producen en la amplitud de la oscilación de la micropalanca, hace que la resolución en el eje vertical (eje z) sea del orden de los sub-angstroms.

2.3.3 Modo de contacto intermitente (jumping mode).

Este modo es similar al dinámico excepto que en este caso la micropalanca que se encuentra oscilando se sitúa más cerca de la superficie, de tal forma que al final de cada oscilación la punta toca la muestra, realizándose una curva fuerza-distancia en cada uno de los puntos contactados [de Pablo 1998]. La región de fuerzas en la que trabaja este modo se puede observar de nuevo en la figura 2.9. Al igual que en el modo contacto se mide la fuerza ejercida por la micropalanca sobre la superficie estudiada con la principal diferencia de que el desplazamiento lateral se realiza cuando la punta no se

encuentran en contacto con la superficie. De esta forma se evitan las fuerzas laterales que pueden dañar la muestra.

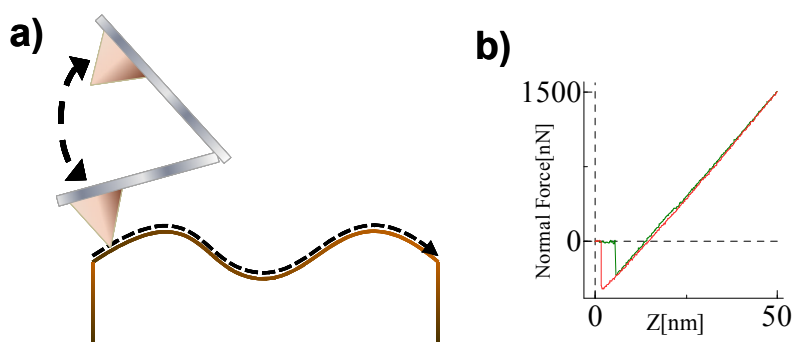


Figura 2.12 a) Representación del barrido de la punta en jumping mode y b) ejemplo de una curva FZ

Por tanto este tipo de medida presenta ciertas ventajas sobre los modos contacto y dinámico. En primer lugar, al igual que en el modo dinámico no existen fuerzas laterales o de fricción que puedan dañar la muestra y en segundo lugar resulta ser una técnica más efectiva para la medida de muestras biológicas o para la adquisición de imágenes grandes en muestras en la que la topografía es muy variable.

2.4 EFM y CP-AFM: LA MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS COMO HERRAMIENTA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

El AFM resulta ser una técnica versátil para caracterizar la materia a escala nanométrica y es que no sólo permite realizar el estudio morfológico de las nanoestructuras, sino también el estudio de sus propiedades magnéticas, eléctricas, mecánicas.... En concreto, a lo largo de esta tesis utilizaremos el AFM no sólo como herramienta para realizar la caracterización morfológica de las muestras preparadas,

sino también para estudiar las propiedades eléctricas de fibras de polímeros de coordinación y MMX depositados en superficie.

Existen variantes del AFM que permiten la medida de fuerzas electroestáticas, distribuciones de carga, capacitancia, resistencia, etc.. a escalas menores a los 100 nm. Estas nuevas adaptaciones del AFM, como son el EFM (electric force microscopy), la microscopía de capacitancia y la microscopía de potenciometría son herramientas realmente útiles para la caracterización eléctrica de los nanomateriales, debido a que permiten realizar de forma simultánea la medida de la topografía y el estudio eléctrico de la muestra.

En concreto con el EFM se puede obtener información cualitativa acerca de las propiedades eléctricas de una muestra sin dañarla. En esta técnica una punta barre la superficie de la muestra mientras se le aplica un voltaje constante, de tal modo que interacciona con las fuerzas electroestáticas que emanan de la superficie. Las fuerzas electroestáticas son fuerzas de largo alcance que se producen por la presencia de cargas eléctricas entre la punta y la muestra. En EFM la micropalanca se hace oscilar durante la medida, de tal forma que para detectar las fuerzas electroestáticas se miden durante el barrido los desplazamientos que se producen en la frecuencia de resonancia.

La fuerza electroestática existente entre una punta y una superficie que presentan distintos valores de potencial viene dada por la ecuación:

$$F_{\text{electroestática}} = -\frac{1}{2} (AV)^2 \frac{dC}{dz}$$

AV: Diferencia de potencial punta-muestra

C: Capacitancia

Por otro lado, el cambio que provoca una fuerza externa en la frecuencia de resonancia de una micropalanca oscilante se puede definir como:

$$\omega_0 - \omega_0' \approx \omega_0 \cdot f'/2k \quad \text{donde} \quad f' = dF/dz$$

- k: Constante de fuerza
 ω_0 : Frecuencia de resonancia
 ω_0' : Nueva frecuencia de resonancia.
F: Fuerza detectada por la punta

Por tanto, para conocer los cambios que se producen en la amplitud de oscilación debidos a la presencia de un campo electroestático en la muestra, se ha de calcular la primera derivada de la fuerza con respecto a la distancia a la superficie. Así siempre que la diferencia de potencial entre la punta y la muestra no sea cero, los cambios de la primera derivada de la fuerza son proporcionales a los cambios en la capacitancia.

En nuestro caso y para separar la componente electroestática del resto de fuerzas presentes en el sistema, realizaremos dos barridos de la superficie. En el primero de ellos se medirá la topografía de la superficie mientras que en el segundo se alejará la punta de la muestra de tal modo que la imagen se adquiere ahora a una distancia fija.

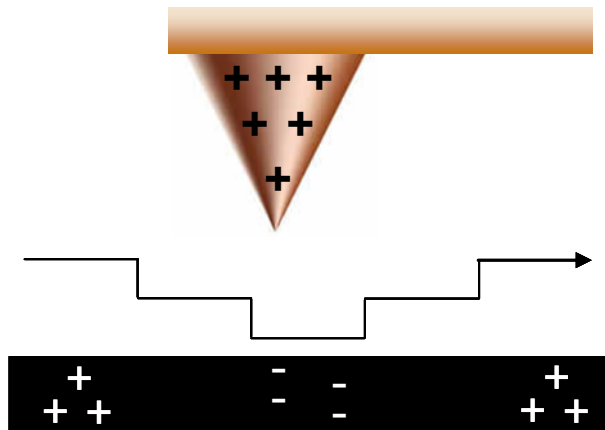


Figura 2.13 Con el EFM es posible obtener imágenes de la carga superficial de una muestra

Aplicando un potencial constante podremos medir la interacción electroestática existente entre la punta y la superficie, ya que a distancias mayores a los 10 nm. esta será la interacción predominante.

Otra forma de obtener información cualitativa sobre las propiedades electroestáticas en esta ocasión de moléculas conectadas a un electrodo, consiste en medir la topografía de la muestra mientras se aplica un voltaje constante. Si la molécula conectada al electrodo es capaz de acumular carga veremos en la imagen de topografía, como al igual que el electrodo, dicha molécula se hincha. Este efecto se debe a que la amplitud de oscilación disminuye debido a la presencia de una fuerza adicional de tipo atractivo. Al reducirse el valor de la amplitud y con el fin de mantenerlo constante, el sistema de retroalimentación aumenta la distancia punta-muestra. De este modo se observa un aumento en el tamaño de las moléculas que depende no sólo del voltaje aplicado, sino también del valor de la amplitud y de los parámetros del sistema de retroalimentación. Sin embargo, a diferencia de las medidas de EFM, en este experimento no es posible aislar la componente electroestática del resto de fuerzas.

El AFM no sólo permite obtener información cualitativa acerca de las propiedades eléctricas de una muestra, sino también cuantitativa, pudiéndose medir la corriente que fluye a través de una nanoestructura. Para ello lo que se hace es contactar las moléculas unidas a un electrodo fijo con una punta metalizada que actúa como segundo electrodo. Aplicando una rampa de voltaje durante la indentación podremos estudiar la relación corriente-voltaje de la molécula contactada. Esta técnica se conoce como AFM de conducción [Loiacono 1998, Kelley 1999, O'Shea 1995, Klein 1995] (CP-AFM conducting probe AFM, en inglés) aunque algunos autores la han denominado microscopía de resistencia [Nxumalo 1996]. Una de las principales ventajas de esta técnica es que el segundo electrodo, es decir la punta metalizada, es móvil.

Un esquema del funcionamiento de esta técnica se puede ver en la figura 2.13.

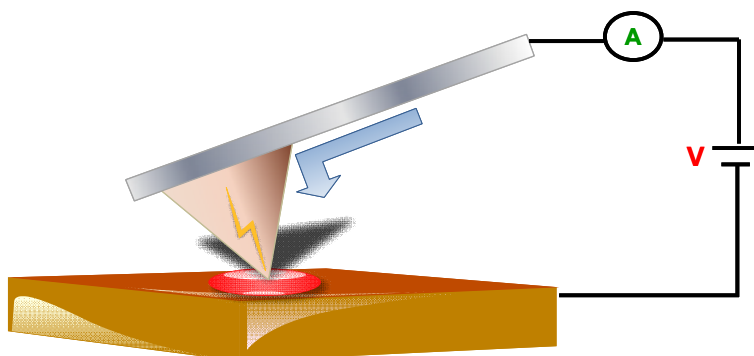


Figura 2.14 Esquema del funcionamiento de la técnica CP-AFM

Diferentes aspectos hacen que el CP-AFM sea una de las herramientas más útiles para las medidas de transporte eléctrico a escala nanométrica ya que:

- Permite obtener imágenes antes y después de las medidas de conducción pudiéndose estudiar la topografía de la zona contactada.
- Permite la obtención de curvas IV en muestras con resistencias elevadas o rodeadas por regiones aislantes.
- Permite seleccionar el punto en que queremos realizar la medida.

Todo esto hace que el CP-AFM sea una técnica ideal para el estudio de las propiedades eléctricas de microdispositivos semiconductores [Alperson 1995], ensamblajes de nanopartículas, de films [Yano 1996] y de moléculas individuales.

Las ventajas de esta técnica con respecto a otras microscopías de proximidad, es el hecho que en el CP-AFM se puede controlar el valor de la fuerza con la que la punta contacta la molécula, viéndose la relación IV muy influenciada por las propiedades electrónicas del contacto punta-muestra. En otras técnicas como el STM la punta no se encuentra en contacto directo con la muestra por lo que la relación corriente-voltaje viene determinada por la estructura electrónica de la muestra y no por las propiedades del contacto punta-muestra. El STM permite realizar un mapa de la densidad de estados electrónicos de un material, pero con una limitación importante y es que no se pueden

caracterizar aquellas muestras que presenten una resistencia relativamente elevada. Por tanto y debido a que en STM se requiere la detección de corriente túnel para posicionar la punta, resulta ser una técnica poco práctica para la caracterización eléctrica de nanoestructuras que se encuentran rodeadas por regiones aislantes. Además debido a que la posición de la punta y la conductividad se encuentran acopladas, en las medidas de STM, no es fácil extrapolar los datos de conducción de las moléculas caracterizadas.

En el CP-AFM el sistema de retroalimentación desacopla la posición de la punta de la conductividad de la muestra, facilitándose así las medidas de transporte a lo largo de grandes distancias en muestras en las que existen nanoestructuras con diferentes resistencias. Además con esta técnica es posible conocer la posición relativa de la punta con respecto a la muestra, lo que es necesario en ciertos experimentos.

Esta técnica se utiliza muy a menudo para realizar la caracterización de las propiedades eléctricas de monocapas de moléculas orgánicas, utilizando para ello el sistema experimental que se puede ver en la figura 2.14.

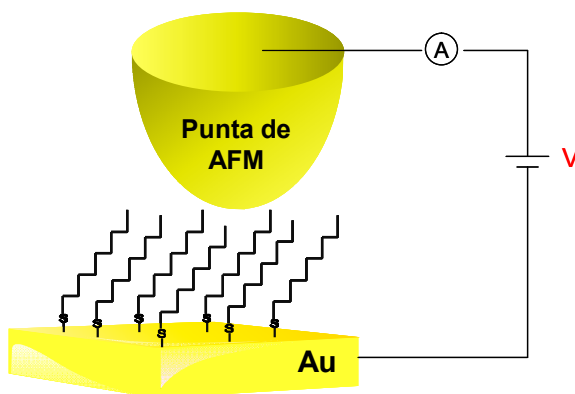


Figura 2.15 Esquema del sistema experimental utilizado para medir con AFM las propiedades eléctricas de monocapas orgánicas quimiadsorbidas sobre oro

En este tipo de experimentos mientras se aplica una rampa de voltaje se contacta una punta metalizada con las moléculas quimiadsorbidas sobre una superficie de oro,

mediéndose de esta manera sus propiedades eléctricas verticales. Para contactar la muestra se realiza una curva fuerza-distancia que permite el control del valor de la fuerza aplicada. Al final de dicha curva se aplica una rampa de voltaje pudiéndose estudiar de esta manera la relación IV de la molécula. En este tipo de medidas la conductividad depende del valor de la fuerza aplicada por la punta y el área de contacto punta-muestra se estima que es de unos 15 nm^2 por lo se contactan aproximadamente 75 moléculas [Wold 2001]. Por tanto, de este modo en principio sólo es posible estudiar las propiedades eléctricas de grupos de moléculas. Aunque Choi et al consiguieron recientemente de esta forma establecer la resistencia y estudiar el comportamiento de las propiedades eléctricas con la longitud de moléculas individuales de oligofenileniminias [Choi 2008], existe una variante de esta técnica desarrollada en el Laboratorio de Nuevas Microscopías de la Universidad Autónoma de Madrid, que permite realizar una caracterización eléctrica más adecuada de largas moléculas individuales. Para ello lo que se hace es depositar la molécula objeto de estudio sobre una superficie aislante. Una vez se ha comprobado en las imágenes de topografía que la densidad es la adecuada se procede a evaporar un electrodo macroscópico de oro en condiciones de alto vacío. Utilizando una máscara se consigue que ciertas moléculas queden parcialmente cubiertas por el electrodo de oro y eléctricamente conectadas a él. Si la parte de la molécula que no ha sido recubierta de oro es contactada mientras se aplica una rampa de voltaje, con una punta metalizada utilizada como segundo electrodo, se podrá obtener la curva IV correspondiente.

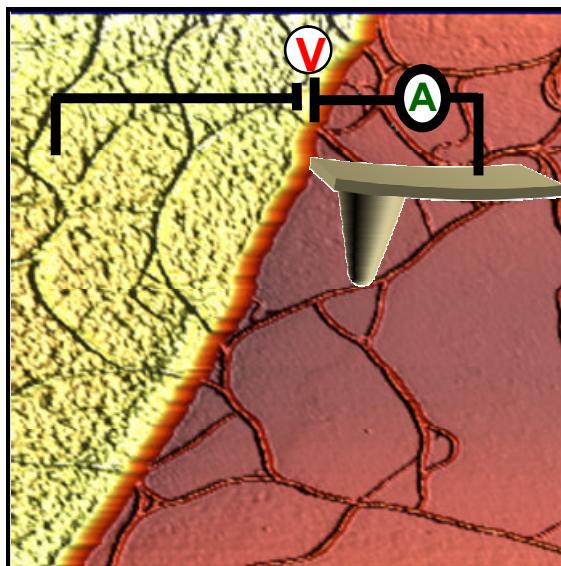


Figura 2.16 Esquema de una medida de conducción realizada con AFM sobre una fibra individual en la que la punta actúa como segundo electrodo

Además, aprovechando que la punta metalizada es un electrodo móvil, podremos realizar el estudio de la resistencia en función de la longitud, contactando para ello la molécula a diferentes distancias con respecto al electrodo de oro. La resistencia total presenta varias componentes y viene dada por la siguiente ecuación:

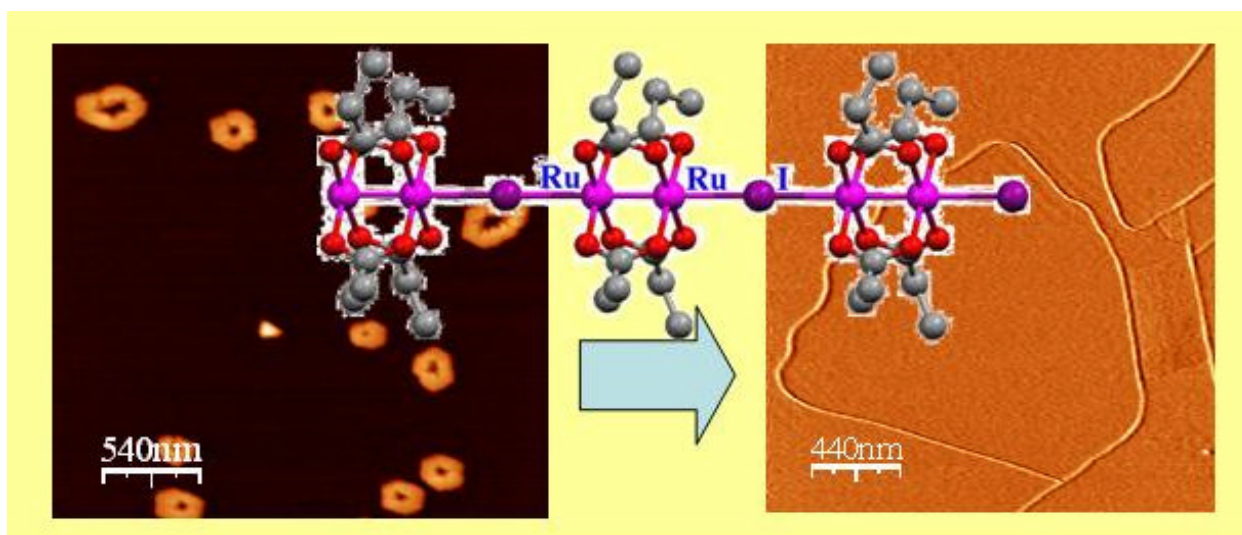
$$R_t = R_m + R_{cp} + R_{ce}$$

donde: R_m : Resistencia intrínseca de la molécula
 R_{cp} : Resistencia de contacto punta-molécula
 R_{ce} : Resistencia e contacto molécula-electrodo de oro

Esta técnica ha permitido realizar el estudio del transporte de nanotubos de carbono mono y multicapa y de moléculas de ADN adsorbidas en superficie [de Pablo 2000, Gómez-Navarro 2005].

Capítulo 3

DEPOSICIÓN DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN EN SUPERFICIE



Estructuras observadas en las etapas inicial y final del proceso termodinámico de reversibilidad de una
disolución sonicada de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ en etanol

3.1 INTRODUCCIÓN: ANTECEDENTES.

El estudio de los polímeros de coordinación y MMX, debido a sus propiedades y aplicaciones, ha aumentado significativamente durante los últimos años. Sin embargo, la aplicación práctica de estos compuestos en diferentes campos se encuentra limitada debido a su restringida procesabilidad que es consecuencia de su escasa solubilidad, rápida degradación en disolución y en ciertos casos porque descomponen con la temperatura [Janiak 2003]. Todas estas características hacen que estos materiales sean difíciles de procesar como films, fibras u otros objetos de forma determinada, debido a lo cual el estudio nanométrico de las propiedades de estos compuestos en superficie es muy escaso. Por ejemplo, desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas, el estudio de las mismas se ha limitado a la escala macroscópica ya que para el estudio de sus propiedades a nivel nanométrico y por tanto para la aplicación de estos compuestos como hilos moleculares, es necesario el desarrollo de métodos eficientes y reproducibles que permitan la deposición de haces de fibras o cadenas individuales del polímero unidimensional en superficie.

Recientemente se consiguió por coevaporación de los ligandos orgánicos y los átomos metálicos formar organizaciones bidimensionales en superficie de polímeros de coordinación [Stepanow 2004]. Sin embargo, la deposición de un polímero de coordinación unidimensional en superficie fue conseguida por primera vez por nuestro grupo de investigación [Olea 2005] que aisló cadenas individuales de un polímero de cadmio sobre mica. Gracias a esto, se pudo caracterizar eléctricamente el compuesto, concluyéndose en este caso, que dicho polímero es aislante.

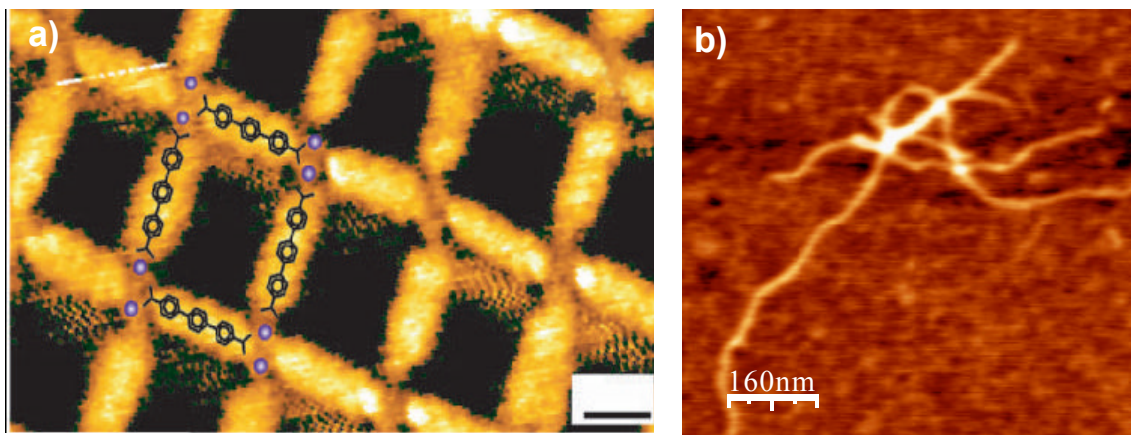


Figura 3.1 a) Imagen de STM de un polímero de coordinación bidimensional en superficie b) Cadenas individuales de un polímero de Cd aisladas en mica

Debido a la escasez de procedimientos descritos hasta el momento, unos de los objetivos principales de esta tesis consiste en el desarrollo de métodos adecuados, eficientes y reproducibles para la deposición de polímeros de coordinación 1D en superficie. De este modo nos propusimos desarrollar nuevos métodos de deposición que nos permitiesen realizar por primera vez el estudio eléctrico de estos compuestos en superficie. Pero, ¿qué requisitos deben cumplir los métodos desarrollados? Un método de deposición adecuado sería aquel que permita la obtención de una elevada densidad de largas cadenas de polímero en superficie sin la presencia de otras nano-organizaciones que puedan interferir en la caracterización de las propiedades eléctricas de estos compuestos (como es la formación de capas de polímero bajo las fibras). Por supuesto el método se ha de poder aplicar para la deposición de diferentes tipos de polímeros de coordinación y MMX, es decir ha de ser reproducible sin importar la composición de la estructura del compuesto unidimensional.

En esta tesis se han conseguido desarrollar dos nuevos métodos para la deposición de polímeros de coordinación en superficie que han resultado ser de gran utilidad. El estudio morfológico de las muestras preparadas se realizó con AFM

pudiéndose comprobar de este modo la fiabilidad y eficiencia de los métodos desarrollados.

3.2 ORGANIZACIÓN EN SUPERFICIE DE UN POLÍMERO DE COORDINACIÓN CON LONGITUDOS MICROMÉTRICAS Y DIÁMETRO SUBNANOMÉTRICO: MECANOQUÍMICA DEL $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{Cet})_4]_n$.

Los polímeros de coordinación presentan ciertas características como son la reversibilidad, auto-ensamblaje y auto-organización que los diferencian de los polímeros covalentes clásicos [Lehn1999, Pirondini2003]. Dichas características vienen determinadas por los enlaces de coordinación metal-ligando presentes en la estructura de las cadenas que conforman el polímero. Los enlaces de coordinación pueden romperse empleando diferentes métodos físicos (térmicamente, fuerzas mecánicas...,etc). En particular se ha comprobado que cuando se realiza el tratamiento con ultrasonidos de disoluciones de polímeros de coordinación se produce la escisión de los enlaces metal-ligando. En un trabajo reciente [Paulusse 2004] se realizó el estudio de la dinámica de una disolución sonicada de un polímero de Pd (II). Los autores sugieren que el resultado de los ultrasonidos es el de inducir rupturas en las cadenas del polímero. Los fragmentos de polímeros formados evolucionan en disolución de forma reversible produciéndose en primer lugar la formación de pequeños oligómeros (lineales y circulares) y por último la formación de largas cadenas lineales. Sin embargo, ciertos aspectos estructurales, como son la arquitectura de las especies presentes en disolución y la manera en la que evolucionan quedan poco descritos en este trabajo.

En nuestro caso, pensamos que el tratamiento con ultrasonidos de disoluciones de polímeros de coordinación o polímeros MMX 1D nos podría conducir al desarrollo de un nuevo método que permitiría la deposición de cadenas del compuesto en superficie. Con esta idea, pensamos en utilizar la habilidad de los ultrasonidos para

producir la ruptura de los enlaces de coordinación de las especies solvatadas que se generan al disolver un polímero MMX. El tratamiento con ultrasonidos de las disoluciones produciría la ruptura del enlace metal-disolvente dando lugar a la formación de especies activas no estables. Teniendo en cuenta la propiedad de reversibilidad que caracteriza a los polímeros de coordinación y de acuerdo con la literatura [Paulusse 2004], el auto-reconocimiento de las especies activas en disolución llevaría con el tiempo a la formación de diferentes arquitecturas unidimensionales. Si como es de esperar, al final del proceso de reversibilidad se formasen en disolución fibras individuales del polímero (ya que es la especie termodinámicamente estable), la adsorción de un pequeño volumen de dicha disolución nos permitiría la deposición en superficie de las fibras formadas.

Nos propusimos desarrollar la idea anterior experimentalmente. Para ello utilizamos el polímero MMX $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$. Existen varios motivos que nos llevaron a seleccionar este compuesto:

- Se sabe que los polímeros MMX en los que el Rutenio es el centro metálico presentan antiferromagnetismo monodimensional [Cotton 1993, Jiménez-Aparicio 2001] lo que demuestra que existe interacción magnética entre las unidades dimetálicas, por lo que también sería posible la existencia de interacción electrónica.
- Este compuesto es un de los pocos ejemplos de polímeros de coordinación que son solubles en algún disolvente.
- Además nuestro grupo consiguió aislar en superficie [Olea 2007] cadenas del polímero $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ de estructura muy similar al seleccionado en esta ocasión.

Análisis de difracción de rayos X de los cristales del compuesto, muestran que el polímero presenta una estructura en forma de cadenas lineales en la que las unidades dinucleares están formadas por dos átomos de Rutenio unidos entre sí por cuatro

ligandos propionato. Las posiciones axiales se encuentran ocupadas por iones Ioduro que actúan como puente. La distancia metal-metal, es decir, la distancia Ru-Ru es de 2.288 Å. El resto de distancias y ángulos son parecidos a las de otros compuestos similares [González-Prieto 2005]. La linealidad de las cadenas viene definida por el ángulo de 180° existente entre los átomos Ru-I-Ru.

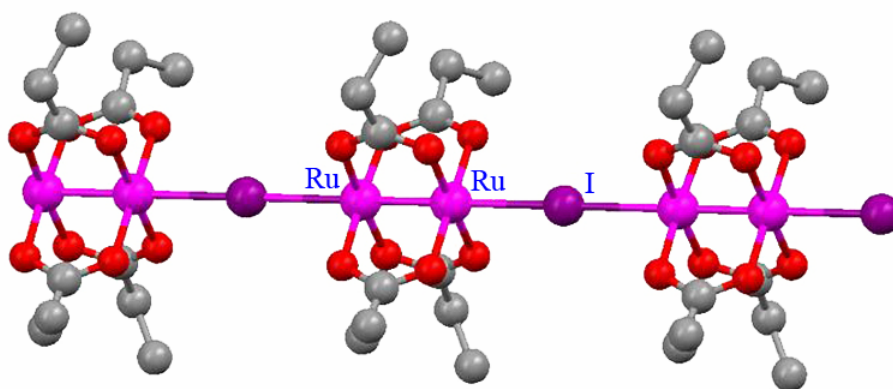


Figura 3.2: Estructura del polímero $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{Ct})_4]_n$.

Antes de pasar a comentar el experimento realizado y para entenderlo bien, hay que tener en cuenta tres puntos fundamentales:

- 1) Haremos la suposición abalada por la experiencia, de que el AFM muestra una “instantánea” que refleja la morfología de las especies presentes en disolución proyectada en una superficie. Este es por ejemplo el caso del ADN [Abels 2005].
- 2) Una vez depositadas en superficie, las estructuras observadas con AFM no experimentan ningún tipo de cambio ni de evolución. La evolución tan sólo se produce en la disolución sonicada y no cabe posibilidad de que ocurra en superficie.
- 3) El experimento consta de 2 pasos:
 - a) Sonicación de una disolución del compuesto.

- b) Deposición de una gota de la disolución sonicada a diferentes tiempos de reposo. Esto nos permite estudiar mediante AFM la evolución de las arquitecturas moleculares presentes en disolución y poder ver si efectivamente existe una reorganización de las especies formadas tras la sonicación.

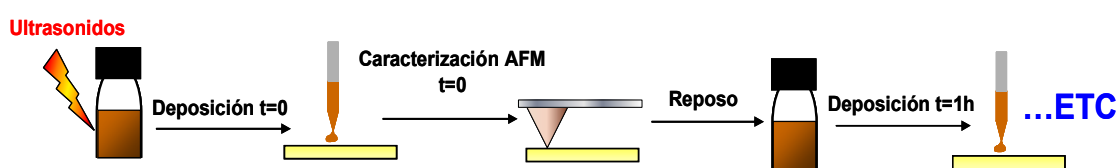


Figura 3.3 Esquema de los pasos de los que consta el experimento realizado.

El experimento como hemos visto, comienza con la sonicación de una disolución del polímero $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ en etanol. Se puede observar en las imágenes de topografía de AFM de las muestras preparadas inmediatamente después de sonicar ($t = 0$), estructuras de forma poco definida (figura 3.4 a), lo que es considerado como indicativo de una baja organización del polímero en disolución.

Tras dejar la disolución sonicada en reposo durante 1 hora a temperatura ambiente, se vuelve depositar en mica una gota de la misma. En esta ocasión, las estructuras observadas a $t=0$ han evolucionado dando lugar a una distribución aleatoria de anillos (figura 3.4 b) cuya estructura es mucho más definida que la observada en las muestras del paso anterior. A partir de las medidas de 30 anillos se ha podido calcular que su altura típica es de unos 11.6 ± 0.8 nm y el diámetro de aproximadamente unos 270 ± 27 nm.

En las imágenes de AFM adquiridas en muestras preparadas por la deposición en mica de una gota la disolución cuando han pasado 24 horas desde su sonicación, se puede ver como los anillos se han abierto para formar estructuras lineales de altura

irregular. La longitud típica de estas nuevas estructuras es de aproximadamente unos 400 nm (figura 3.4 c).

Transcurridos 19 días desde la sonicación de la muestra, se observa la formación de cadenas lineales, en este caso bien definidas. La longitud media de dichas cadenas es de 1 μm , pero pueden alcanzar longitudes de hasta 4 μm . Con respecto a la altura, cabe decir que es irregular y puede variar en una misma cadena entre los 2 y 12 nm. De este dato se puede deducir que las estructuras han evolucionado con el tiempo para formar haces de fibras del compuesto en disolución (figura 3.4 d).

Finalmente, las imágenes de AFM de las muestras preparadas a los 43 días indican únicamente la presencia en disolución de fibras bien definidas con una altura uniforme de 0.5 a 1 nm. Según los datos de difracción de rayos X dicha altura es la esperada para una cadena individual del compuesto. La longitud de las fibras puede variar entre las 2 y las 8 μm , lo que es indicativo de la formación en disolución de largas cadenas unidimensionales del polímero (figura 3.4 e).

Transcurridos 50 días desde la sonicación del compuesto se produce su descomposición en disolución. Así las imágenes tomadas 53 días después, muestran una mezcla de material amorfo junto con restos de cadenas del polímero (figura 3.4 f).

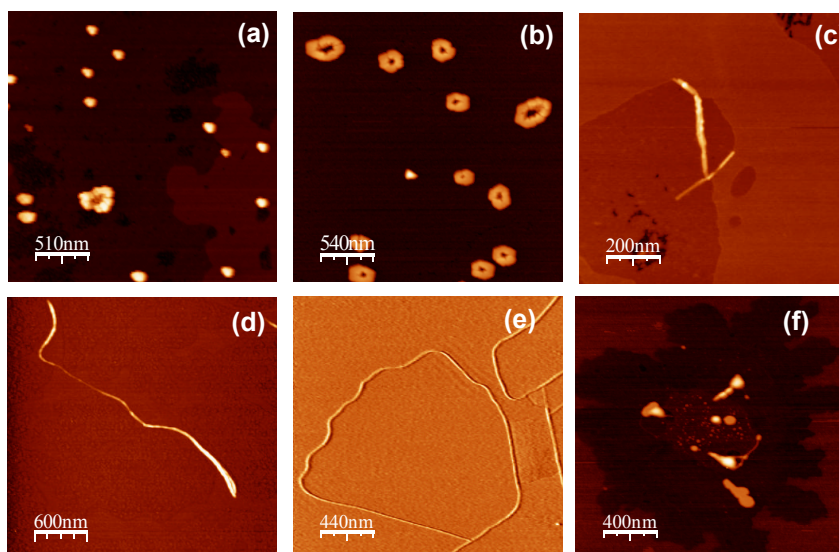


Figura 3.4. Imágenes de topografía de AFM de la evolución de una disolución sonicada del polímero $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CET})_4]_n$ en etanol. (a) $t = 0$, se observan estructuras de forma poco definida; (b) $t = 1\text{h}$, las imágenes muestran una distribución de la materia en forma de anillos; (c) $t = 24\text{h}$, los anillos observados en b) evolucionan a estructuras lineales irregulares; (d) $t = 19\text{ días}$, se forman estructuras haces de fibras; (e) $t = 43\text{ días}$, se observa la formación de cadenas individuales de altura uniforme; (f) $t = 53\text{ días}$, finalmente se produce la descomposición parcial del compuesto.

En las muestras depositadas a tiempos intermedios a los anteriormente mencionados, no se observaron variaciones significativas, siendo las ya citadas, las etapas más relevantes del proceso termodinámico de reversibilidad del compuesto en disolución.

Estudios realizados también en disolución, muestran que cuando simplemente disolvemos el compuesto y no lo sonicamos, este se comporta como un electrolito 1:1 [Geary 1971]. Esto indica que el enlace Ru-I se rompe dando lugar a la formación en disolución de la especie solvatada $[\text{SRuRuS}]^+$ ($\text{S} = \text{etanol}$ y $\text{RuRu} = \text{unidad dimetálica}$) y I^- [Mukaida 1972, Barral 1990]. La adsorción en mica de disoluciones del compuesto **sin sonicar** a diferentes intervalos de tiempo no origina especies organizadas en superficie. En las imágenes de topografía se observa en todos los casos la formación de placas que no evolucionan con el tiempo (figura 3.5).

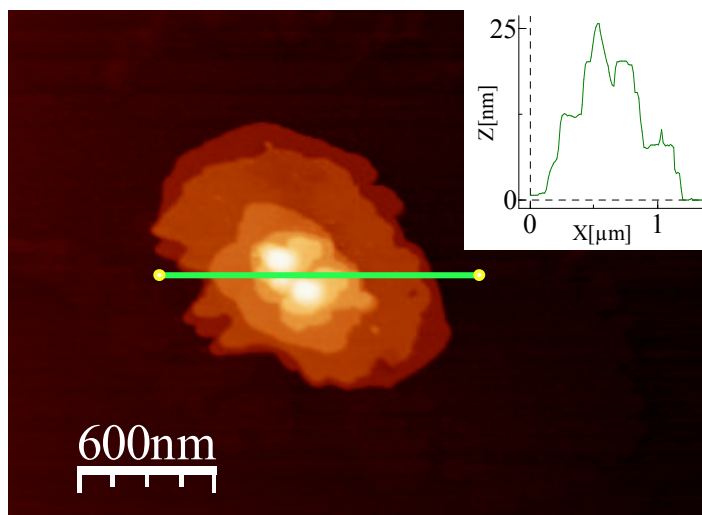


Figura 3.5. Topografía de AFM de la estructura del polímero en etanol depositado sobre mica cuando no ha sido sonicado

Estudios previos sobre especies solvatadas de este tipo de compuestos (SRuRuX) [Barral 2003], indican que existe una reorganización en estado sólido al perderse la molécula de disolvente. Con el fin de comprobar si las placas observadas estaban formadas por especies solvatadas del compuesto, se realizaron una serie de experimentos para evaluar la estabilidad térmica en superficie de estas estructuras. Para ello se calentaron a 80 °C durante 1 hora superficies de mica en las que se había depositado disoluciones no sonicadas del polímero en etanol. Una vez que las superficies se enfriaban se procedía a su caracterización morfológica. Las imágenes de topografía de AFM muestran la desaparición de las placas y la formación de pequeños clusters que presentan una altura de entre 12 y 14 nm (figura 3.6). Esta transformación se debe muy probablemente a la ruptura térmica de los enlaces Rutenio-Etanol y a la posterior reorganización de las especies insaturadas en superficie, para formar los pequeños clusters o nanocristales. En ningún caso se observó la formación de organizaciones monodimensionales.

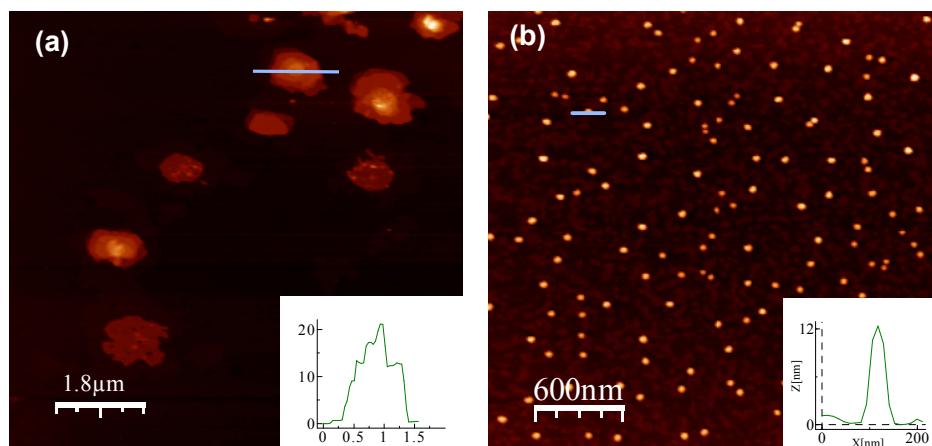


Figura 3.6. Imágenes de topografía de AFM de una muestra de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CET})_4]_n$ preparada a partir de la deposición en mica de una disolución agitada del compuesto en EtOH antes (a) y después de calentar la superficie a 80 $^\circ\text{C}$ durante 1 h (b).

Por otro lado se calentó a 80 $^\circ\text{C}$ una disolución del compuesto que no había sonicada y se depositó en superficie un pequeño volumen de la misma. En este caso tampoco se observó organización ni evolución alguna del polímero. Tan sólo, al igual que en el caso anterior se vio la formación de placas.

De todos los experimentos anteriores podemos deducir que el tratamiento con ultrasonidos de las disoluciones del compuesto de rutenio, provoca la escisión mecánica de los enlaces Ru-Etanol (los más débiles). De esta manera se forman especies insaturadas $[\text{RuRu}]^+$ que son reactivas y que son capaces de auto-ensamblarse con los iones I^- presentes en disolución para formar oligómeros de $[\text{RuRuI}]_m$ (figura 3.7). El tamaño de estos oligómeros aumenta con el tiempo debido a la presencia de posiciones coordinativamente insaturadas en los extremos de las cadenas y, por tanto, reactivas, formándose en la última etapa largas fibras individuales de $[\text{RuRuI}]_n$ (donde $n > m$). Durante este proceso, cabe destacar en uno de los pasos intermedios, la evolución de los oligómeros a estructuras cerradas en forma de anillo. Esto probablemente se debe a la formación de enlaces de coordinación intramoleculares entre las terminaciones reactivas. Este último comportamiento ya fue descrito tanto para los polímeros de

coordinación [Paulusse 2004, Vermoden 2003] como para los polímeros covalentes clásicos [Ohira 2006]. Esta situación, termodinámicamente inestable, evoluciona produciéndose la apertura del anillo.

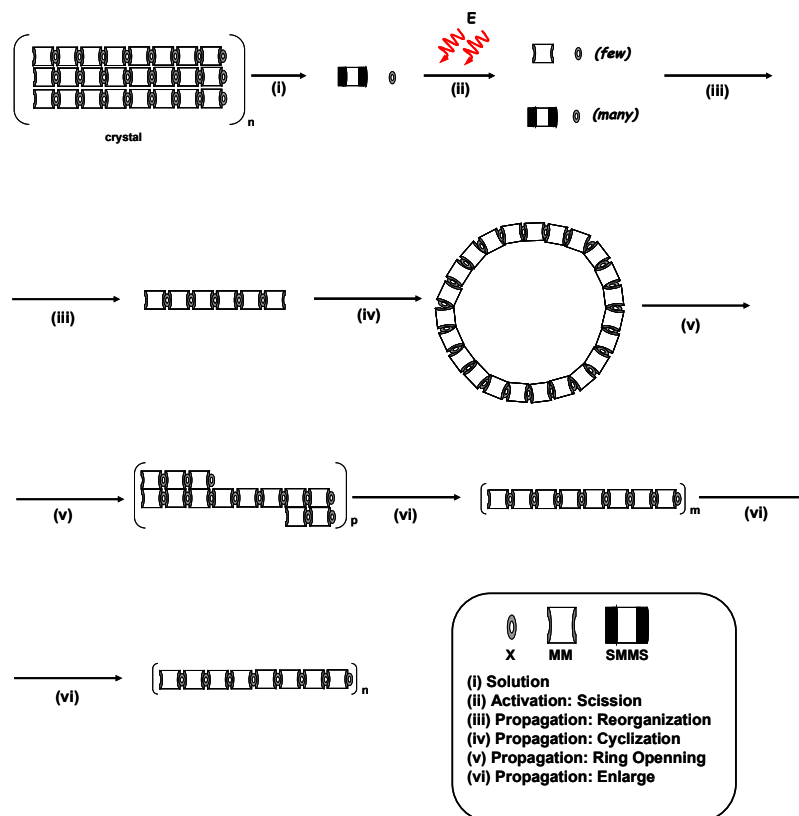


Figura 3.7. Esquema del proceso termodinámico de reversibilidad de un polímero MMX en disolución

Con el objetivo de poder explicar mejor el proceso termodinámico de reversibilidad en disolución observado, realizamos el estudio del efecto que tenía la temperatura en disoluciones del polímero **ya sonicadas**. Para ello una vez que la disolución del compuesto había sido sonicada, se calentó durante un cierto tiempo. Tras esto se depositaría una gota de la disolución sonicada y calentada en mica y se realizaría su caracterización morfológica con AFM. En las figura 3.8a y 3.8b se puede observar la

formación de haces de fibras del polímero de longitud micrométrica y altura variable. En este caso, para la obtención de estos haces de fibras no se requiere que la disolución esté en reposo 19 días, sino que se forman calentando la disolución durante 1 hora a una temperatura de 90°C. Asumimos en este caso, que la formación del polímero está controlada cinéticamente y no termodinámicamente, ya que no se obtiene la estructura termodinámicamente más estable (fibras individuales) pero sí estructuras intermedias (haces de fibras).

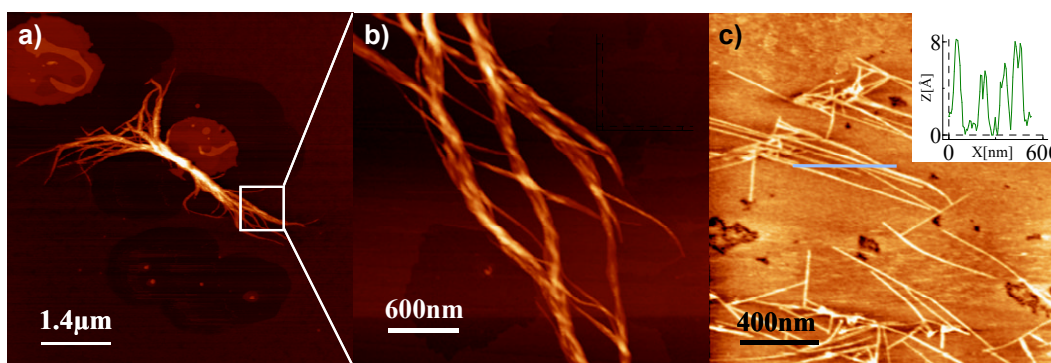


Figura 3.8 a) Topografía de los haces de fibras observados en las muestras preparadas tras calentar una disolución sonicada del compuesto en etanol a 90° durante 1h b) detalle del haz de fibras c) Tal y como se observa en la imagen si dejamos reposar la disolución durante 2h los haces de fibras evolucionaran hasta formar fibras individuales

Como era de esperar, este experimento muestra claramente que la temperatura aumenta la velocidad de formación de los enlaces que se establecen entre las especies insaturadas presentes en disolución, o lo que es lo mismo, la formación del polímero, que esta vez, en un corto periodo de tiempo alcanza largas longitudes.

Si la disolución anterior (sonicada y después calentada) se deja reposar durante 2 horas a temperatura ambiente y una vez transcurrido este tiempo volvemos a depositar un pequeño volumen de la misma en mica, podremos observar como los haces de fibras iniciales han evolucionado. Como se puede ver en la figura 3.8c tras el reposo se produce la formación de estructuras lineales cuya altura se corresponde con la que

presenta una cadena individual del compuesto. Este resultado es similar al que obtuvimos en el primero de los experimentos (figura 3.4) en el cual la solución sonicada alcanzaba una situación termodinámicamente estable tras su reposo durante 43 días. La alta longitud de persistencia que presentan las fibras puede explicarse si tenemos en cuenta que el ángulo Ru-Ru-I está favorecido termodinámicamente para ser 180° tal y como se puede observar en la estructura cristalina del compuesto.

Cabe decir, que este método se ha utilizado con éxito a lo largo de esta tesis para la deposición de diferentes polímeros de coordinación y MMX en superficie. Cuando cambiamos de compuesto hay que tener en cuenta que para depositarlo con éxito hay que variar todos los parámetros (tiempo y potencia de sonicación, tiempo de reposo etc...) y controlarlo todo de manera armónica, ya que un pequeño error puede producir que el método no funcione.

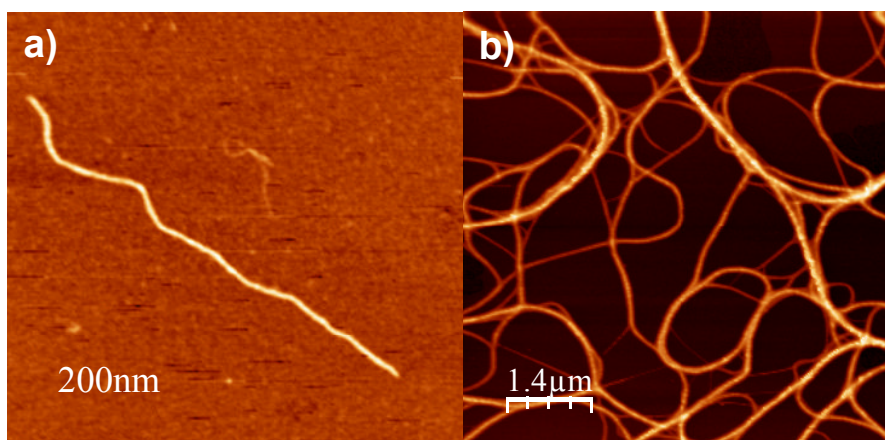


Figura 3.9 Imágenes de AFM de otros polímeros de coordinación y MMX en superficie depositados siguiendo el método descrito en este apartado a) $[\text{Ni}(\text{6-MCP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ b) $[\text{Pt}_2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]$

3.3 ORGANIZACIÓN POR SUBLIMACIÓN DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN EN SUPERFICIE.

A continuación voy a describir el segundo método desarrollado en el laboratorio para la organización de polímeros de coordinación unidimensionales en superficie. Este nuevo método presenta una ventaja con respecto al anterior y es que aunque la preparación sea algo más complicada (se requiere trabajar en sistemas de alto vacío), las muestras obtenidas son mucho más limpias. Me refiero con más limpias a que en las muestras que obteníamos con el método de deposición de disoluciones de polímeros se observaban en ocasiones placas que nos hace sospechar de la existencia de capas del compuesto bajo las fibras del polímero, sospechas que como veremos se verían confirmadas más adelante.

Hasta el momento sólo se habían conseguido desarrollar métodos de sublimación que permitían la organización bidimensional de polímeros de coordinación en superficie, nunca unidimensional. Además estos métodos consistían en la co-evaporación de ligandos orgánicos y átomos metálicos [Dmitriev 2003, Stepanow 2004, Lin 2006] y su posterior reacción una vez se habían adsorbido en superficie [Matena 2008].

En nuestro caso proponemos un nuevo procedimiento para la organización en superficie por sublimación directa de polímeros de coordinación unidimensionales. Al igual que en el primer caso, para el desarrollo de este método de deposición nos basamos en la propiedad de reversibilidad (que ya explicada) que caracteriza a los polímeros de coordinación. Aunque ahora, la idea consiste en producir la escisión térmica (en lugar de mecánica) de los enlaces de coordinación presentes en el compuesto. Dicha escisión produciría la formación de pequeños fragmentos volátiles, los cuales una vez adsorbidos en superficie, serían capaces de auto-reconocerse y auto-ensamblarse para formar así organizaciones unidimensionales del compuesto. Este mecanismo es esencialmente el mismo al que ya fue utilizado para la síntesis de polímeros de coordinación bidimensionales en superficie por Stepanow et al [Stepanow

2004], pero con variaciones. En nuestro caso los fragmentos sublimados proceden directamente de una pequeña cantidad del polímero de coordinación 1D y no de la co-evaporación de ligandos y especies metálicas, lo que permite el control de la dimensionalidad de la especie resultante en superficie.

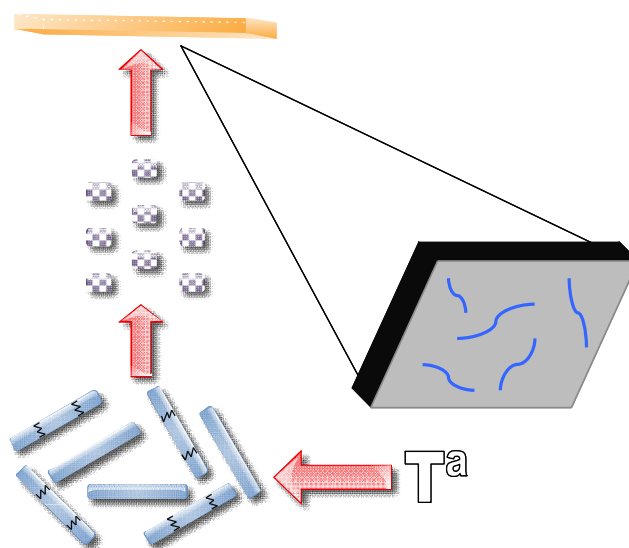


Figura 3.10 Esquema del experimento de sublimación de polímeros de coordinación 1D

Para el desarrollo de este método de deposición se sublimó el polímero de coordinación $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$ y se depositó en diferentes substratos (mica y grafito pirolítico altamente orientado o HOPG) que se encontraban a diferentes temperaturas. Por último y para comprobar que el método funcionaba, se estudio la topografía de las muestras preparadas mediante AFM.

En la figura 3.11 se muestra la estructura cristalina resuelta por difracción de rayos X del polímero de coordinación $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (donde ox= oxalato y Htr= 1,2,4 triazol) [García-Couceiro 2006]. La estabilidad del compuesto fue analizada por termogravimetría y termodifracometría comprobándose que en la estructura se produce la pérdida de agua mediante un proceso endotérmico que comienza a una temperatura

de 343K y que finaliza al alcanzarse 378K. El compuesto anhidro formado es estable por encima de los 543K.

Antes de proceder a la sublimación del polímero se realizó un estudio macroscópico previo para asegurarnos de que el proceso es reversible. Para ello se calentó una cierta cantidad del compuesto a 473K. Las especies volátiles que se produjeron durante el proceso fueron convenientemente depositadas en un dedo frío. El análisis por difracción de rayos X confirmó que el compuesto anhidro y el material depositado en el dedo frío presentaban la misma estructura. Esto indicaba claramente que el proceso de sublimación/adsorción del compuesto es reversible. Los resultados de difracción de rayos X fueron confirmados con los espectros de IR obtenidos para ambos compuestos.

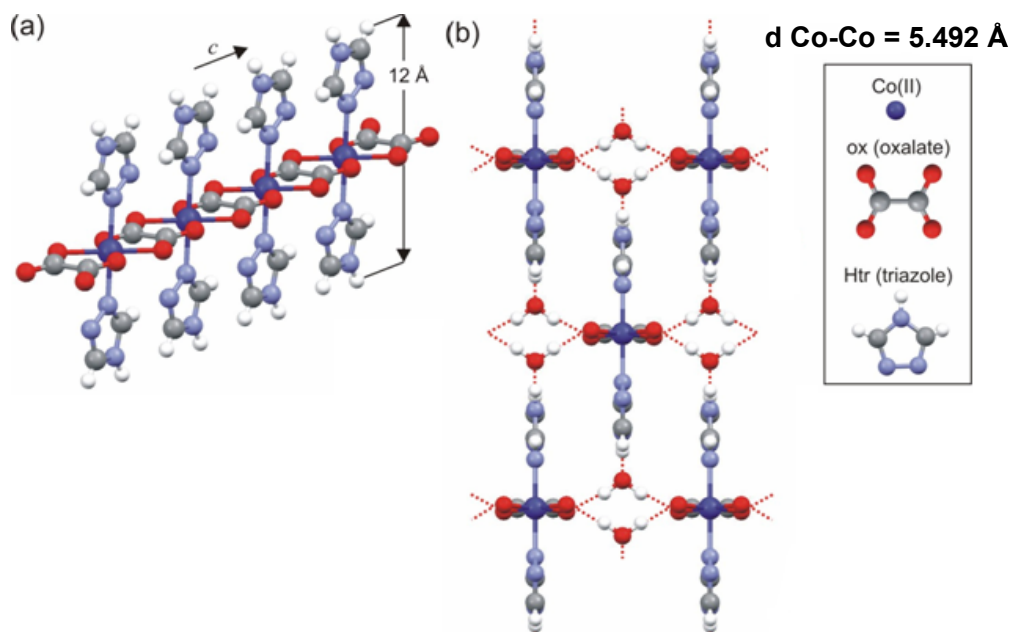


Figura 3.11 Estructura del polímero $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

Nuestra hipótesis inicial de que es posible depositar polímeros de coordinación en superficies por sublimación directa cobraba fuerza. Así, y con el objetivo de estudiar la dinámica y arquitectura del polímero en superficie se procedió a la sublimación de una pequeña cantidad del mismo en un sistema de alto vacío ($P_{\text{sublimación}} = 10^{-7}$ mbar). Para que la sublimación tuviese lugar se calentó el compuesto a una temperatura de unos 423K durante un cierto tiempo. Los fragmentos volátiles se depositaron sobre dos sustratos diferentes, mica y HOPG (grafito altamente orientado). En el sistema de alto vacío se metían varias porciones de estas superficies, cada una de las cuales y gracias a un sistema de refrigeración, se mantenía a una temperatura distinta. Una vez los sustratos eran enfriados hasta alcanzar la temperatura ambiente, la topografía de las muestras se caracterizaba con AFM [Horcas 2007].

Las figuras 3.12a y 3.12b muestran la morfología del compuesto tras su deposición sobre HOPG a temperatura ambiente y a 393 K respectivamente. Las imágenes de topografía muestran la formación de la estructura unidimensional del polímero en todo el rango de temperaturas (Temperatura ambiente- 473 K).

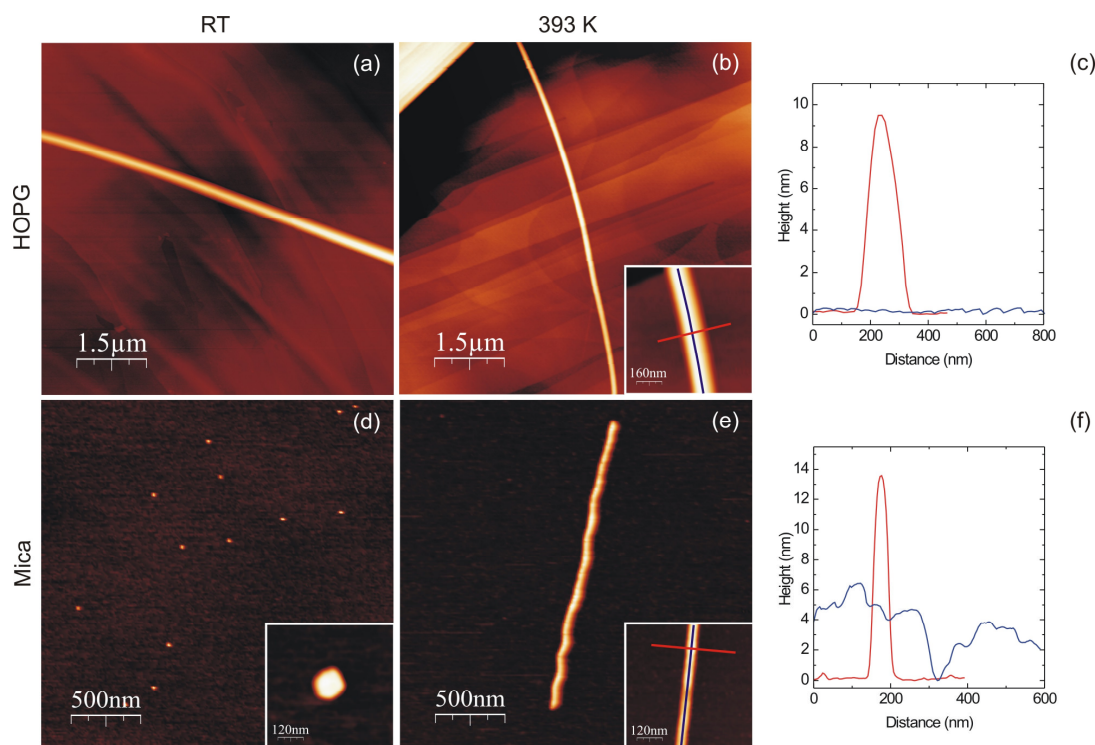


Figura 3.12. Topografía de las muestras obtenidas tras sublimar el polímero $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$ a 423 K y $1 \cdot 10^{-7}$ mbar (a) Depositado sobre HOPG a 295 K (b) Depositado sobre HOPG a 393 K (c) Diagrama de la altura del polímero sobre HOPG (d) Depositado sobre mica a 295 K (e) Depositado sobre mica a 393 K (f) Diagrama de la altura del polímero sobre mica.

El valor de la razón longitudinal (K_l) es mayor de 70 lo que refleja la simetría unidimensional del polímero (se asume un error de ± 30 nm en la determinación de la anchura debido al radio de la punta con la que se realizaron las medidas de AFM). Las fibras formadas presentan varias micras de longitud y una altura típica de unos 10 nm (ver el perfil de altura en figura 3.12c). Se puede observar en las imágenes que las cadenas del compuesto cruzan los escalones atómicos del sustrato (HOPG), por lo que podemos decir que no se encuentran alineadas preferentemente en un plano. Este resultado sugiere un movimiento de los fragmentos depositados a lo largo de grandes distancias, superando los escalones del grafito hasta agregarse. Una vez en la fibra, los fragmentos difunden hacia lo extremos gracias a las energías de interfase polímero/sustrato presentes.

A priori, las fibras obtenidas con este método de deposición presentan ciertas ventajas sobre las obtenidas desde disolución. Con el método de sublimación las fibras obtenidas son más rectas y la anchura a lo largo de la fibra es más homogénea. Además, las áreas de substrato que quedan libres, es decir, sobre las que no se han depositado fibras, muestran una densidad de impurezas mucho menor que en el caso de la deposición desde disolución.

A pesar de que la composición de los fragmentos sublimados no es conocida, seguramente se corresponda con la que presentan los bloques de construcción individuales que constituyen el polímero o con pequeñas unidades insaturadas de $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2]\}_n$ (donde $n = 1, 2, 3, \dots$). Aunque el mecanismo pueda parecer confuso, es esencialmente el mismo al ya descrito por Stepanow et al para la síntesis de polímeros de coordinación en superficie.

En las figuras 3.12d y 3.12e, se puede ver la morfología del polímero cuando esta vez es depositado sobre mica a temperatura ambiente y calentada a 393K respectivamente. La adsorción a temperatura ambiente (figura 3.12d) da lugar a la formación de islas tridimensionales ($K_I \approx 1$). Una vez adsorbido en mica, suponemos que el oligómero debe de difundir largas distancias ya que se observa en las imágenes como las islas crecen separadas por varios cientos de nm.

Sorprendentemente, si calentamos la mica durante el proceso de sublimación a una temperatura de 393 K (figura 3.12e), se observa la formación de fibras similares a las observadas en HOPG. En este caso, las fibras depositadas son más cortas ($K_I = 22$) y su anchura no resulta ser tan homogénea como la de las depositadas sobre grafito.

Si aumentamos el tiempo de sublimación aumenta también la cantidad de material depositado. Como consecuencia de esto, la anchura, altura y longitud de las fibras formadas tiende a crecer pero sin que la razón longitudinal de vea alterada. Esto último parece coincidir con el modelo semicuantitativo desarrollado para explicar el mecanismo (ver apéndice C) de formación de las fibras en superficie.

Para comprobar la validez del método, se sublimó otro polímero de coordinación diferente, cuya estructura era más sencilla. El polímero de coordinación seleccionado en este caso fue un polímero MMX, en concreto el $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$. Además de otras propiedades, se pudo comprobar mediante las medidas realizadas en cristales de este polímero como este compuesto se comporta como un conductor metálico a temperatura ambiente [Ito 2005, Mitsumi 2002a], lo que sugiere el posible uso del polímero $\text{Pt}_2(\text{n-butylCS}_2)_4\text{I}]_n$ como hilo molecular.

La estructura cristalina del compuesto muestra una organización del polímero en forma de cadenas unidimensionales en las que la unidad $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]$ se repite. Las interacciones intercatenarias se limitan a débiles fuerzas de van der Waals. En la figura 3.13 se puede observar la estructura de una cadena individual del compuesto [Mitsumi 2002a]. Como en el caso del polímero de cobalto, el espectro IR y el difractograma de rayos X del material de partida y del producto sublimado y depositado en un dedo frío, coinciden. Esto significa de nuevo que el proceso de sublimación/adsorción es reversible.

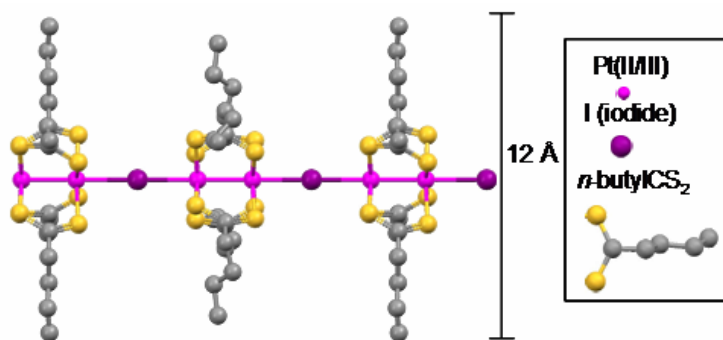


Figura 3.13 Estructura de una cadena individual de $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$

A pesar de que la composición y geometría de los dos polímeros son muy diferentes, las condiciones utilizadas para la sublimación de ambos compuestos fueron muy similares. En este caso, el compuesto se calentó a una temperatura de 403 K durante 60 segundos en condiciones de alto vacío ($P=10^{-7}$ mbar). En la imagen 3.14 se

puede observar claramente la organización unidimensional del compuesto sobre HOPG. La altura de las fibras depositadas varía desde los 2.5 nm hasta los 0.6 nm. A pesar de que la altura de una cadena individual del compuesto en el monocristal es de 1.2 nm (de acuerdo con los datos de difracción de rayos X), la interacción con la superficie puede hacer que la fibra presente una altura algo menor.

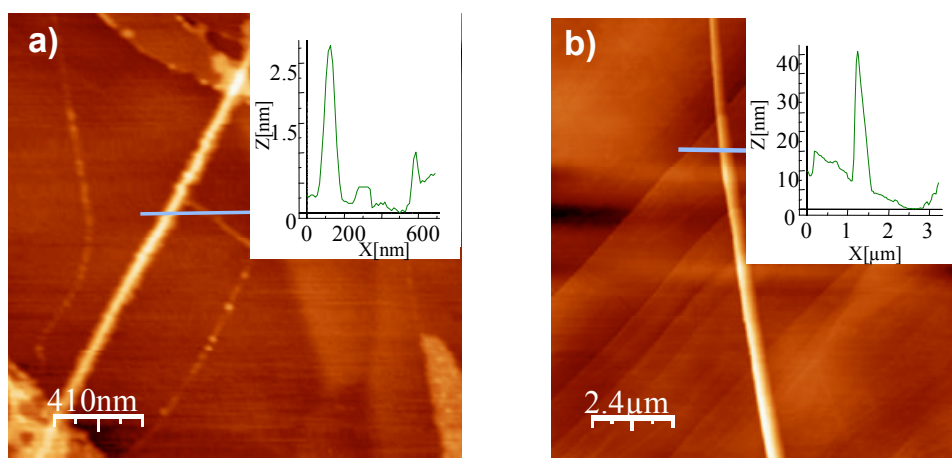


Figura 3.14 Imágenes de la topografía de los haces de fibras depositados en HOPG por sublimación del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ a 403 K.

Las fibras observadas eran ciertamente largas llegando a medir algunas de ellas más de 12 micras (figura 3.14b). La altura de las cadenas más largas era de unos 35 nm, lo que indica que en este caso que el haz está formado por unas 850 cadenas individuales del polímero (si se considera que el diámetro de una fibra individual es el observado en el monocristal)³.

Cuando el polímero sublimado se intenta adsorber sobre mica a temperatura ambiente no se observa la formación de estructuras 1D pero sí la formación de islas, al igual que ocurría con el polímero de Co. Esto confirma que el mecanismo responsable de la formación de las estructuras en superficie es el mismo en ambos casos.

³ La estimación dada para la fibra de 35 nm. se basa en el hecho de que aunque la dimensión transversal de la fibra es 35x35 nm, hay espacio para 859 cadenas como máximo (diámetro de una cadena individual 1.2 nm.)

Si comparamos ahora las arquitecturas observadas en HOPG y mica podremos deducir que existe una mayor difusión y una geometría de enlace preferente en grafito.

Con el fin de obtener más información que sostenga nuestra hipótesis, se realizaron una serie de cálculos DFT del mecanismo de sublimación para el polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$. Los cálculos indican que el valor de la energía de enlace es de aproximadamente 1,47 eV para el enlace Pt-S y 0,41 eV para el enlace Pt-I. A la vista de estos datos, es fácil deducir que la sublimación del polímero se produce vía ruptura del enlace de coordinación más débil, en este caso, el enlace Pt-I.

No resulta posible realizar un análisis detallado de la dinámica del polímero de coordinación debido a la complejidad del sistema y a la escasez de datos existentes en la literatura. Sin embargo hemos desarrollado un sencillo modelo semicuantitativo (ver apéndice C) en el que se asume que las estructuras unidimensionales se obtienen por la formación en primer lugar de clusters cuyo tamaño aumenta por la progresiva unión de oligómeros del compuesto que se encuentran moviéndose en la superficie con una densidad n , los cuales difunden con un movimiento aleatorio.

La difusión de estos oligómeros viene determinada por una barrera efectiva de difusión y un coeficiente de difusión E_d y $D = D_0 \exp(-E_d / k_b T)$ respectivamente, donde D_0 es el factor preexponencial, T es la temperatura de crecimiento y k_b la constante de Boltzmann. Tras la agregación los oligómeros se reorganizan para formar una estructura similar al la del polímero de partida.

3.4 RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha mostrado como hemos sido capaces de desarrollar dos nuevos métodos que permiten la deposición de polímeros de coordinación y MMX en superficie, lo que es fundamental para poder realizar la caracterización eléctrica a escala nanométrica de estos compuestos.

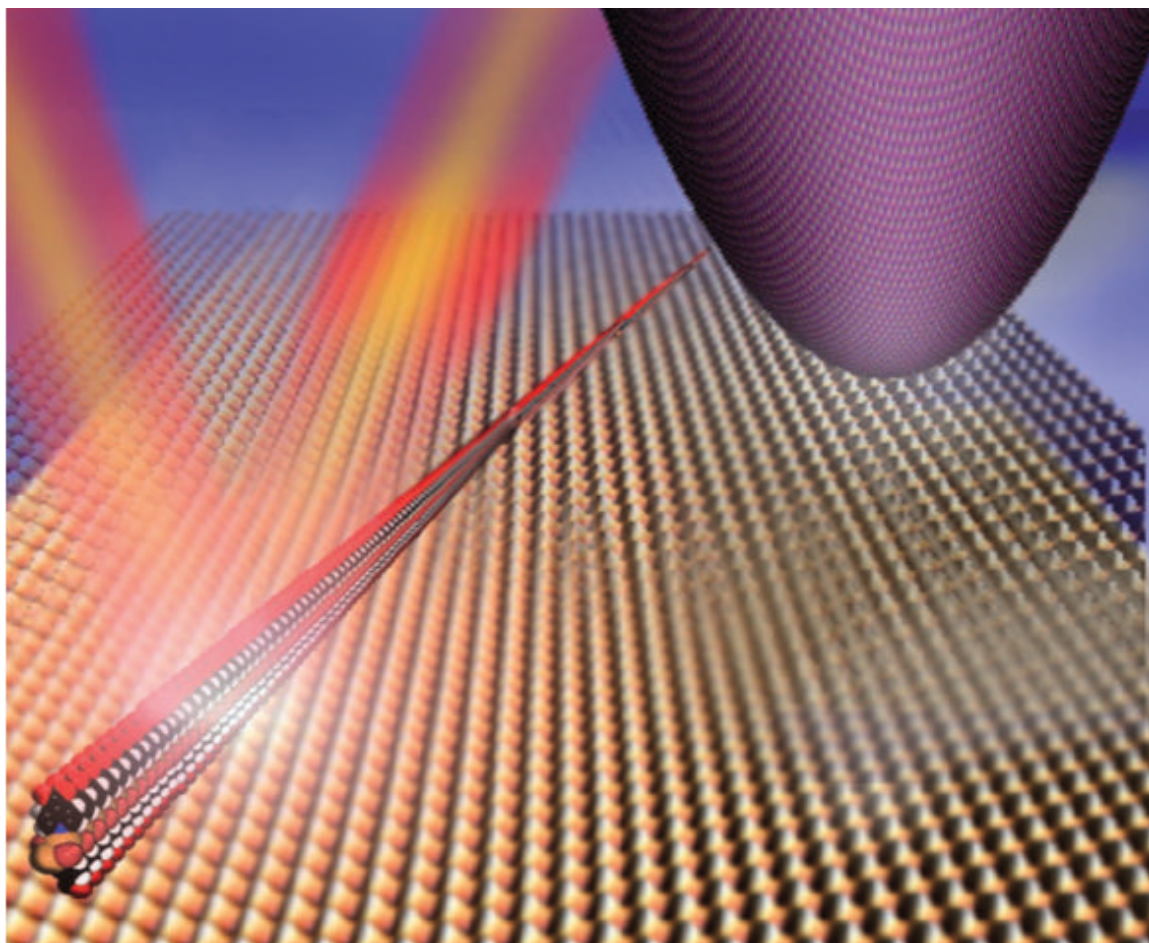
Para el desarrollo de estos métodos hemos aprovechado ciertas características que diferencian a los polímeros de coordinación de los polímeros covalentes clásicos. Estas propiedades son: la reversibilidad, el auto-reconocimiento y la auto-organización y son consecuencia de los enlaces de coordinación presentes en los bloques de construcción de los que están constituidos este tipo de compuestos.

Hemos demostrado como el efecto de los ultrasonidos es el de producir roturas de los enlaces de coordinación más débiles dando lugar a la formación de especies reactivas que son capaces de auto-organizarse en disolución formando estructuras intermedias con una gran variedad de arquitecturas (de las que hasta el momento se conocía muy poco). Este proceso de reconocimiento permite aislar en superficie largas cadenas individuales de un polímero MMX tal y como muestran las imágenes de AFM. Este trabajo aporta una nueva manera de organizar polímeros de coordinación en superficie.

Paralelamente al anterior, se desarrolló un método para la deposición por sublimación de cadenas de polímeros de coordinación en superficie. Comprobamos que este método no sólo se puede utilizar con diferentes compuestos, sino que también las cadenas pueden ser depositadas en diferentes tipos de superficies. La ruptura térmica de los enlaces de coordinación permite la sublimación de pequeños oligómeros que tras adsorberse en superficie, son capaces de autoreconocerse y organizarse para formar estructuras unidimensionales. La reorganización de estos oligómeros está dirigida por las interacciones presentes en el compuesto de partida. Además hemos deducido que : la cinética juega un papel importante en la nanoestructuración de materiales metalo-orgánicos en superficie y que se pueden formar polímeros de coordinación con geometrías prediseñadas por la adecuada selección de los parámetros experimentales. Además este último método desarrollado ofrece una ventaja sobre el primero, y es que aunque su metodología es más complicada, las muestras obtenidas son más limpias.

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN EN SUPERFICIE



Representación de las medidas morfológicas y espectroscópicas realizadas en fibras de
 $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ depositadas en superficie

4.1 INTRODUCCIÓN.

Una vez conseguimos desarrollar métodos adecuados para la adsorción de cadenas de polímeros de coordinación en superficie, el siguiente paso consistía en conocer si la estructura de las fibras depositadas coincidía con la del compuesto de partida. Como vimos en el capítulo anterior antes de proceder a la sublimación de los polímeros comprobábamos que la estructura del compuesto sublimado coincidía con la del polímero de partida. Sin embargo desconocíamos (ya que el AFM no aporta información acerca de la composición de las estructuras medidas) si se producían alteraciones en la estructura de los polímeros que eran sometidos a un tratamiento con ultrasonidos. Si resultara que la estructura del compuesto se hubiese visto modificada por el tratamiento, los métodos de deposición desarrollados no serían adecuados ya que no permitirían realizar de una forma fiable la caracterización eléctrica de las cadenas aisladas en superficie.

Gracias a la colaboración con el grupo de José Ángel Martín Gago y Eva Mateo Martí pudimos determinar la composición y estructura atómica de las fibras de un polímero de coordinación depositadas en superficie. Además realizamos el estudio de la interacción de las fibras del polímero con el sustrato sobre el que se habían adsorbido. Para ello analizamos mediante nuevas técnicas espectroscópicas en superficie, como son el XPS (espectroscopia de Rayos X) y el PM-RAIRS (espectroscopia de infrarrojo en superficie), superficies de oro sobre las que el polímero había sido depositado.

A continuación realizaré una breve descripción de las técnicas espectroscópicas utilizadas en este experimento.

4.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) Y ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) EN SUPERFICIE.

4.2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) es un tipo de espectroscopia electrónica que se utiliza normalmente para realizar el análisis químico de la superficie de un material. El más básico de los estudios realizados con XPS puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en una superficie, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas, se puede obtener información detallada sobre la estructura química, organización y morfología de las especies presentes en la superficie estudiada.

El XPS es por tanto una herramienta muy útil que permite:

- Identificar todos los elementos presentes en una superficie (excepto H y He) en concentraciones mayores al 0.1 %.
- Determinar semicuantitativamente la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$).
- Obtener información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc...
- Obtener información sobre las estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\Pi^* \rightarrow \Pi$.
- Obtener información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivación.
- Realizar perfiles de profundidad destructivos y no destructivos.

En esta técnica básicamente lo que se hace es producir la excitación de los electrones situados en los niveles más internos de los átomos, haciendo incidir sobre las muestras un haz de rayos X. De esta manera se provoca la emisión de fotoelectrones lo que proporciona información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la

naturaleza de cada átomo emisor. Para conocer el valor de la energía cinética de los electrones emitidos con el mínimo error, es necesario que las medidas se realicen en condiciones de alto vacío, debido a que los detectores se encuentran normalmente a un metro del material irradiado.

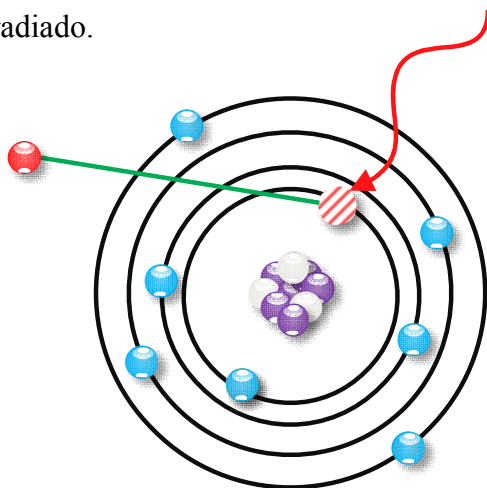


Figura 4.1 Esquema del fenómeno de fotoemisión de un electrón cuando incide un haz de rayos X en un átomo.

Esta técnica puede ser utilizada para la caracterización de sólidos en general por lo que puede ser aplicada en campos tan dispares como la metalurgia, polímeros y adhesivos, la microelectrónica, la catálisis heterogénea...etc.

En un espectro típico de XPS se representa el número de electrones detectados en función de su energía. Cada elemento produce una serie de picos característicos relacionados con su energía de enlace, lo que permite identificar directamente los átomos presentes en la superficie objeto de estudio. Los picos observados se corresponden con la configuración electrónica de los átomos, siendo el número de electrones detectados en cada uno de los picos proporcional a la cantidad del elemento en el área irradiada. Para obtener porcentajes cada una de las señales obtenidas debe ser corregida dividiendo su intensidad (que se corresponde con el número de electrones detectados) entre un factor de sensibilidad relativa.

Hay que tener en cuenta que los electrones fotoemitidos que consiguen llegar al detector son aquellos que se encuentran en los primeros 10-12 nm. de la muestra. Los electrones fotoemitidos cuando los rayos X penetran 1-5 micras en el material irradiado, son recapturados o quedan atrapados en varios estados excitados del material.

4.2.2 Espectroscopía IR en superficie.

La espectroscopía IR (infrarroja) en superficie además de permitir la identificación química de las especies adsorbidas sobre un sustrato, aporta información acerca de su orientación.

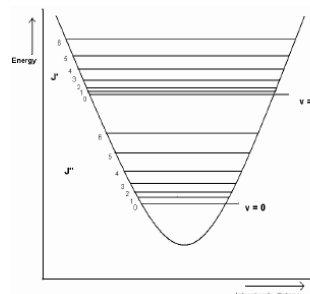
La vibración de una molécula diatómica se puede describir en términos de un movimiento armónico simple. De este modo se asume que el enlace químico que une los dos átomos sigue la ley de Hooke en la que la constante de fuerza k es proporcional a la fuerza del enlace. La frecuencia de resonancia viene dada por la ecuación:

$$\omega = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2}$$

y la energía de vibración de los diferentes niveles por:

$$E_v = (v + 1/2)h\nu$$

donde v toma los valores 0,1,2...



Para las medidas de espectroscopia IR las moléculas deben presentar un momento dipolar y un valor de $\Delta v = +1$. Además los grupos funcionales deben de cambiar su momento dipolar neto durante la vibración para poder ser detectados.

Teóricamente se ha demostrado que la mayor sensibilidad en las medidas de IR sobre superficies metálicas se obtiene midiendo la reflexión de la radiación IR que incide sobre la muestra.

El campo eléctrico de la radiación IR que incide sobre una superficie tiene dos estados de polarización: el paralelo al plano de reflexión conocido como S y el

perpendicular conocido como P. La luz polarizada tipo S al reflejar en una superficie cambia su fase 180° cancelándose a sí misma. Sin embargo la componente P no se cancela, presentando una fase relacionada con el ángulo de incidencia. Esta componente presenta un campo eléctrico que puede interaccionar con las especies adsorbidas cuyo momento dipolar presente una componente perpendicular a la superficie. Por tanto, hay que tener en cuenta dos puntos fundamentales:

- La luz polarizada S es inactiva ya que no puede interaccionar con las especies adsorbidas en superficie (o interacciona muy débilmente).
- La luz polarizada P interacciona con las especies adsorbidas sobre un sustrato en las que parte de su momento dipolar sea perpendicular a la superficie.

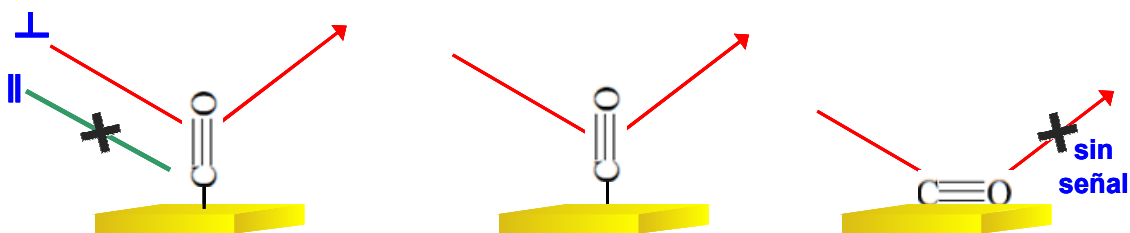


Figura 4.2 La componente paralela de la luz polarizada no interacciona con las especies presentes en una superficie mientras que la componente perpendicular interacciona con aquellos grupos que cuyo momento dipolar sea perpendicular a la superficie.

Midiendo la intensidad de las componentes S y P de la luz polarizada reflejada y aplicando la fórmula:

$$I_p - I_s / I_p + I_s$$

obtendremos una serie de picos que son característicos de los grupos presentes en las moléculas adsorbidas sobre una superficie metálica. Además es posible conocer la orientación de dichas moléculas, ya que dependiendo de su posición se obtendrán diferentes valores de la intensidad de la radiación reflejada y podremos determinar la posición de aquellos grupos perpendiculares a la superficie estudiada (figura 4.2).

Uno de los mayores problemas de esta técnica es que si el número de moléculas depositadas en superficie es muy pequeño se pierde sensibilidad. Sin embargo utilizando espectrómetros del tipo FTIR se pueden recoger las señales más pequeñas con una resolución bastante aceptable.

4.3 ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ EN SUPERFICIE.

En este apartado se recogen los resultados obtenidos tras realizar la caracterización espectroscópica de fibras del polímero de coordinación unidimensional $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ depositado en superficie, utilizando para ello las técnicas anteriormente descritas. Para la elección de este polímero nos basamos en:

- 1 → Sus propiedades físicas, ya que las medidas de conductividad realizadas en cristales del compuesto indican que este se comporta como un semiconductor ($4,35 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) a temperatura ambiente.
- 2 → Su estructura molecular, ya que presenta grupos que podrían interaccionar con otras moléculas.

La estructura del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ [Yu 2002] se puede observar en la figura 4.3. Tal y como se puede deducir de los datos de difracción de rayos X el compuesto es un polímero de coordinación unidimensional en el que iones de Cu(I) se encuentran unidos por átomos de Br que actúan como puente. El ligando orgánico unido al metal es un ácido isonicotínico, el cual presenta grupos químicos que podrían reaccionar por medio de enlaces de H con moléculas como el ADN.

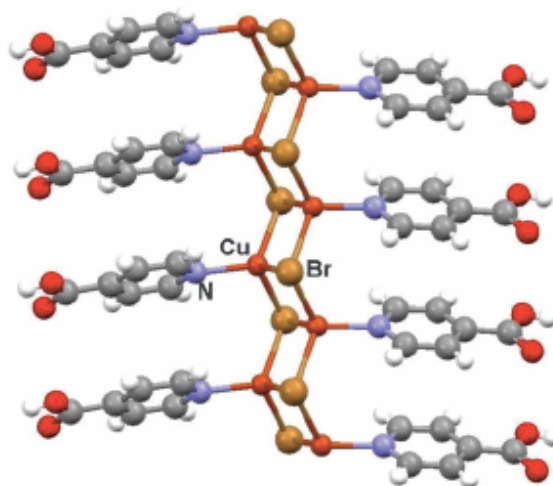


Figura 4.3 Representación esquemática de una cadena individual del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$.

Basándonos en la estructura del compuesto procedimos a la deposición de fibras en diferentes superficies (mica, HOPG y oro) empleando para ello dos métodos:

- 1 → Deposición por tratamiento con ultrasonidos del polímero (método ya descrito en el capítulo 3).
- 2 → Solubilización del compuesto por desprotonación de los ácidos carboxílicos.

Como ya hemos visto, los ultrasonidos tienden a producir la ruptura de los enlaces más débiles [Olea 2005, Paulusse 2004, Welte 2008]. En este caso, y debido a que el compuesto no es soluble, los enlaces más débiles son las fuerzas de van der Waals que mantienen unidas las cadenas del polímero en el cristal. Si conseguimos romper dichas interacciones podremos separar las fibras que conforman los cristales del compuesto de forma individual y depositarlas en superficie. Así, y bajo las condiciones necesarias (disolvente, potencia y tiempo de sonicación) podríamos depositar este polímero en superficie. Para conseguir esto se sonicó una disolución del compuesto en agua. Tal y como se puede observar en la figura 4.4 la deposición de una gota de una disolución sonicada del compuesto en mica da lugar permite la obtención de fibras individuales en

superficie. Las cadenas depositadas presentan una altura de 0.6 nm, lo que concuerda según los datos de difracción de rayos X, con cadenas individuales del polímero. En imágenes más grandes ($25 \mu\text{m}^2$) se observa que las fibras son bastante largas llegando a medir algunas de ellas cerca de $15 \mu\text{m}$ (el valor de longitud total esperado es de $3 \cdot 10^3 \mu\text{m}$). La distribución de las fibras en mica permite realizar una estimación de la densidad de cadenas depositadas en superficie, obteniéndose un valor de $0.6 \mu\text{m} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Esto indica que tan sólo uno de cada 1000 monómeros se ha adsorbido en la superficie.

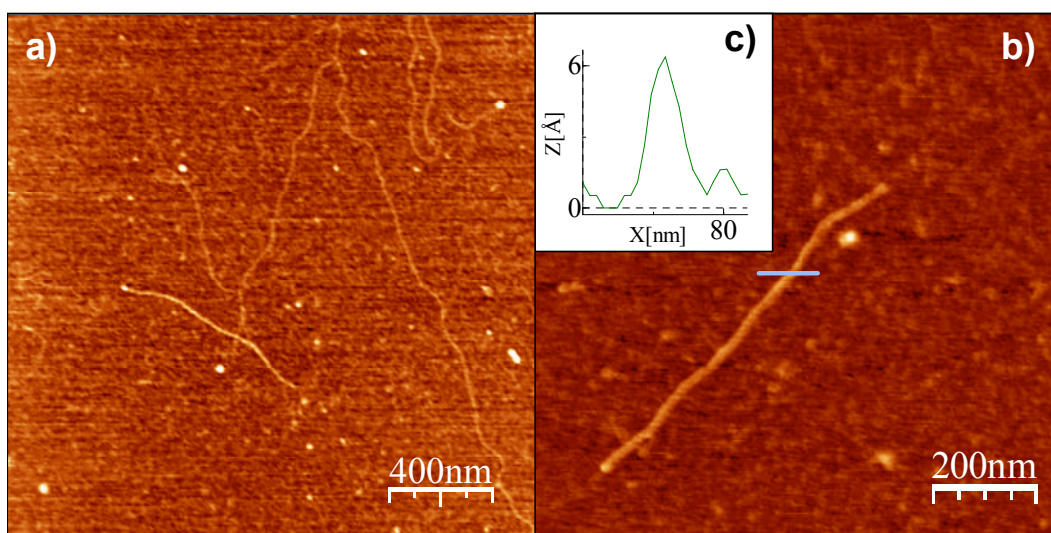


Figura 4.4 a) Topografía de $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ en mica modificada con polilisina b) detalle de una fibra c) altura de una cadena individual en superficie.

Si ahora en lugar de en mica depositamos el compuesto sobre otras superficies como son oro y HOPG (grafito altamente orientado) en lugar de cadenas individuales se observarán haces de fibras con una altura que varía entre 1 y 25 nm. En este caso la longitud de las fibras varía entre 250 nm y varias micras. Al contrario de lo que ocurría en el caso de la mica, se observa una distribución de alturas inhomogénea, lo que puede ser explicado teniendo en cuenta la preferencia que tienen los grupos carboxilo a

interaccionar con superficies hidrofílicas como es la mica en lugar de con superficies hidrófobas como son el HOPG o el oro. En este último caso es de esperar que las cadenas interaccionen entre sí por medio de puentes de H formándose los haces de fibras observados.

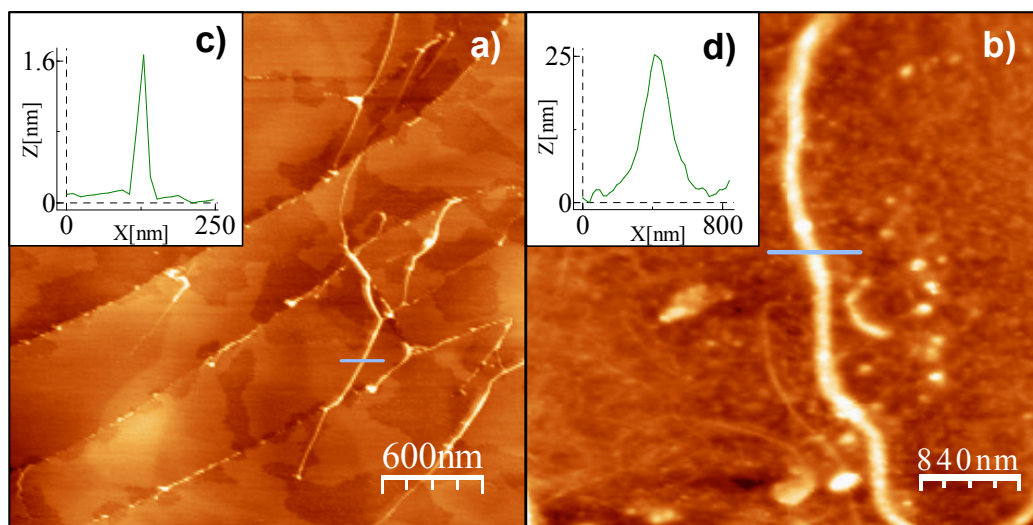


Figura 4.5 Imágenes de AFM de $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ depositado sobre a) HOPG y b) oro c) altura del compuesto en HOPG y d) oro.

Si tratásemos suspensiones del compuesto en agua con una base, podríamos desprotonar los grupos carboxílicos presentes en el polímero formándose el polianión correspondiente. De esta forma conseguiríamos forma disolver el polímero. Tal y como está descrito en la literatura [Amo-Ochoa 2006] la deposición de disoluciones del polianión debería permitir la obtención de cadenas individuales del compuesto en superficie. En este caso, la formación del polianión fue realizada por tratamiento de disoluciones acuosas del polímero con NaOH. La deposición en superficie de la disolución resultante permitió el aislamiento de cadenas individuales y haces de fibras en mica, HOPG y oro. Las fibras depositadas presentan una altura que varía entre los 0.6 y los 12 nm y una longitud que varía desde las pocos nm hasta las varias micras. Al igual que con el

tratamiento con ultrasonidos en mica era posible aislar cadenas individuales del compuesto mientras que en HOPG y oro sólo conseguimos depositar haces de fibras.

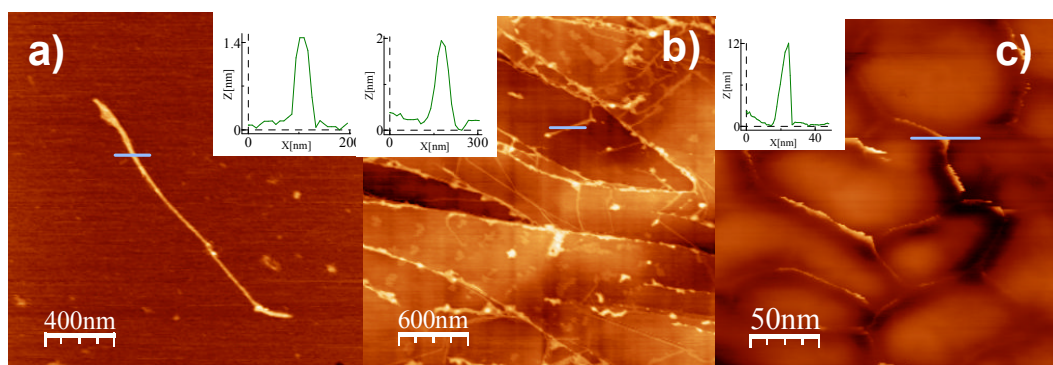


Figura 4.6 Imágenes de AFM del polianión derivado del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_n$ depositado sobre a) mica y b) HOPG c) altura del compuesto en HOPG y d) oro.

La caracterización con AFM del polímero depositado en superficie nos permite estudiar la morfología del compuesto pero no podemos obtener información sobre la estructura química del mismo en superficie ni sobre su orientación. Por tanto y con el objetivo de conocer la composición y la forma en la que las fibras depositadas interaccionan con el substrato, procedimos a la caracterización espectroscópica del polímero adsorbido en oro (ya que en este tipo de medidas es necesario que el compuesto se encuentre adsorbido sobre una superficie metálica).

Los espectros de PM-RAIRS obtenidos se pueden observar en la figura 4.7. En ellos se puede deducir que la interacción del compuesto con la superficie de oro consiste en un proceso de quimisorción que tiene lugar por la desprotonación parcial de los ácidos carboxílicos. Por tanto la adsorción del compuesto en oro resulta ser diferente a la adsorción del polímero en mica o grafito, ya que en estas superficies se produce una fisisorción.

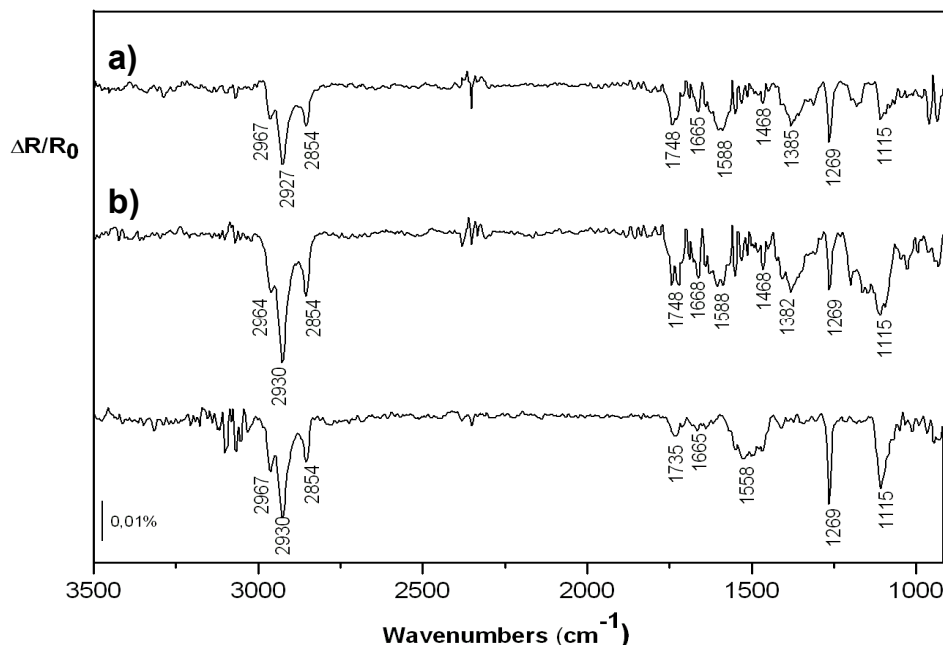


Figura 4.7 Espectro PM-RAIRS del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ depositado en oro mediante diferentes métodos a) Sonicación de una disolución compuesto en H_2O -SDS b) Tratamiento con NaOH de disoluciones acuosas del compuesto

Las bandas de adsorción observadas indican que la estructura de las fibras coincide con la del polímero de partida. Para el análisis del espectro IR consideramos los grupos funcionales del compuesto más significativos:

- i) **Los modos de vibración del anillo piridínico :** υ
 $(\text{CC/CN}) = 1588\text{-}1552\text{ cm}^{-1}$, 1468 cm^{-1} y 1269 cm^{-1}
- ii) **Deformaciones CH en el plano y fuera del plano:**
 $\delta(\text{CH}) = 1115\text{ cm}^{-1}$
 $\gamma(\text{CH}) = 1022\text{ cm}^{-1}$
- iii) **Respiración del anillo a 935 cm^{-1}** [Loring 2000, Goher 1993].

La presencia de estas bandas sugiere que el anillo se encuentra en una posición perpendicular con respecto a la superficie de oro ya que sino estas vibraciones no serían activas en IR. Como hemos visto en la introducción, tan sólo los modos perpendiculares a la superficie que tengan un momento dipolar distinto de cero pueden ser detectados mediante RAIRS. Los grupos COOH presentan una intensidad característica para el modo de vibración ν (C=O) a 1748 cm^{-1} lo que está relacionado con que el enlace C=O adopta una orientación perpendicular relativa con respecto a la superficie.

Además otro dato importante es que se pueden identificar dos frecuencias de vibración $\nu_{\text{asimétrica}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{simétrica}}(\text{COO}^-)$ a 1612 y 1412 cm^{-1} respectivamente. La presencia en el espectro de bandas características de grupos carboxilato indican que al depositar el compuesto los ácidos carboxílicos se desprotonan siendo los COO^- generados el punto de unión del compuesto con la superficie de oro. La intensidad similar que se observa en las bandas de los dos grupos carboxilato sugiere que se encuentran inclinados, con los dos átomos de O no equidistantes a la superficie [Mateo-Martí 2002]. En el espectro IR se pueden observar también bandas intensas a 2930 y 2854 cm^{-1} relacionadas con los grupos CH unidos al anillos aromático. El pequeño corrimiento de estas bandas puede ser debido a enlaces de hidrógeno [Joseph 2007] que se establecen con los grupos carboxílicos tal y como se observa también en el espectro IR medido para cristales del compuesto en KBr. La fuerte intensidad de estas bandas es indicativo de la presencia de un momento dipolar perpendicular a la superficie, lo que refuerza la idea de la orientación vertical del anillo. La presencia de las vibraciones moleculares sugiere que el polímero no descompone en la superficie y que es adsorbido como una entidad entera. Como es de esperar, la ausencia de bandas anchas de intensidad media en la región de $2500\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ del espectro (zona en la que se observan bandas para los enlaces de H del tipo $\text{O-H}\cdots\text{N}$) indican que todos los átomos de Nitrógeno se encuentran coordinados con el centro metálico [Goher 1993].

Con los datos obtenidos podemos proponer un modelo de la interacción polímero-oro en el que los grupos COO^- son el punto de anclaje de la molécula con la superficie. La orientación del anillo es vertical y por tanto perpendicular a la superficie y todos los N presentes en la molécula se encuentran coordinados al metal.

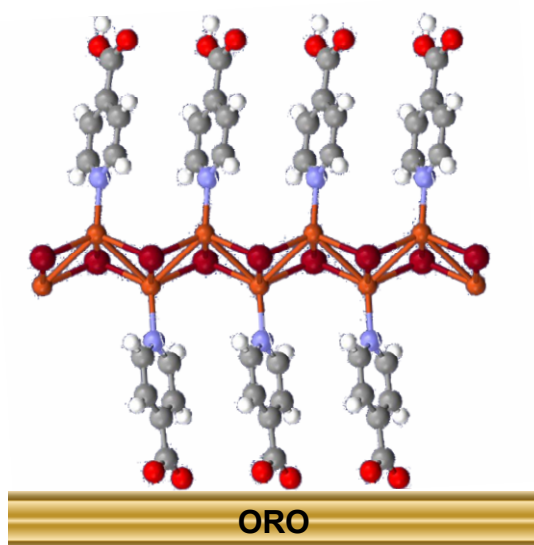


Figura 4.8 Modelo en el que se muestra la orientación del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ en oro

El espectro IR del polianión depositado en superficie confirma la casi total desprotonación de los grupos carboxilo presentes en el polímero. Esto se puede deducir gracias a que se observa un fuerte decrecimiento en la intensidad de las bandas de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$. Además, la ausencia en el espectro de las bandas $\nu_{\text{asimétrica}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{simétrica}}(\text{COO}^-)$ típicas del grupo COO^- sugiere una orientación menos perpendicular de estos grupos con respecto a la superficie de oro. Por tanto, el anillo también vería ligeramente modificada su orientación cuando en lugar de depositar el compuesto neutro depositamos el polianión.

Mientras que la espectroscopia IR en superficie nos aporta datos sobre la parte orgánica del compuesto, para obtener información del entorno metálico es necesario realizar un análisis con XPS del compuesto depositado en oro.

En el espectro de XPS podemos identificar los siguientes átomos : O, C, N, Cu y Au. Con el propósito de conocer el estado químico de cada elemento se analizaron de manera individual las regiones de energía de los átomos. La fig. 4.9 se muestra el espectro del nivel 1s del N y del nivel 2p_{3/2} del Cu. Los picos observados se corresponden con unas energías de enlace de 400.0 y 932.1 eV. Estos valores pueden ser asignados respectivamente al nitrógeno presente en el ligando isonicotínico y al cobre unido al bromo [Chastain 1992]. Cabe resaltar la presencia de un pico a 532 eV. Este valor es perfectamente compatible con la presencia de las especies COO⁻ que ya fue determinada con el espectro IR. Por tanto, podemos decir que las dos técnicas espectroscópicas utilizadas (RAIRS y XPS) confirman que el polímero depositado en superficie presenta la misma estructura que el compuesto de partida.

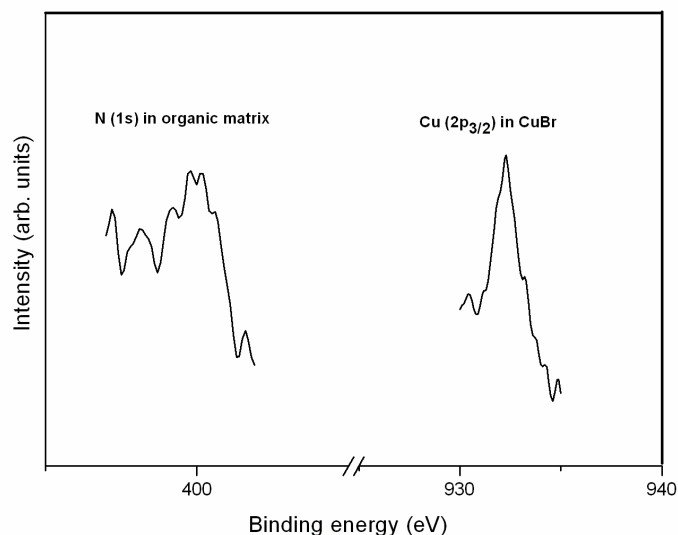


Figura 4.9 Espectro de XPS de [CuBr(C₆H₅NO₂)]_n adsorbido sobre oro.

4.4 RESUMEN Y CONCLUSIONES.

Una de las limitaciones del AFM es que no permite conocer la composición química ni la orientación de las fibras depositadas sobre un sustrato. Debido a esto se realizó el estudio de la composición y orientación de las cadenas del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ adsorbidas sobre oro mediante técnicas de espectroscopía en superficie.

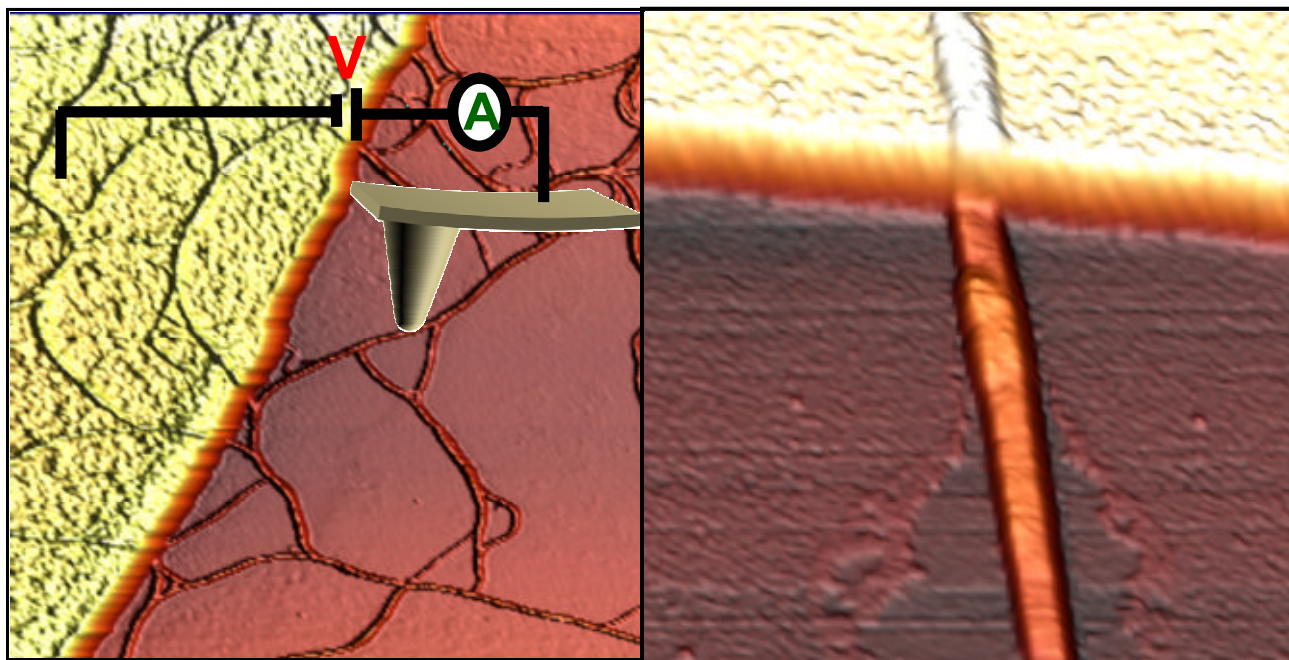
De las bandas observadas en los espectros obtenidos por PM-RAIRS podemos deducir que para interactuar con el oro se produce la desprotonación de los ácidos carboxílicos presentes en el compuesto. Además podemos deducir debido a la ausencia de bandas anchas de intensidad media en la región de $2500\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ que todos los átomos de N se encuentran coordinados con el centro metálico. Debido a que con PM-RAIRS sólo se pueden detectar los grupos con un momento dipolar perpendicular a la superficie podemos proponer un modelo de la orientación del polímero sobre el sustrato. En dicho modelo las cadenas interactúan por medio de grupos carboxilato con el oro y se encuentran dispuestas perpendicularmente con respecto a la superficie.

Los espectros de XPS obtenidos muestran una serie de picos que confirman la presencia del centro metálico así como su coordinación con el ligando isonicotínico. Además confirman la presencia de grupos carboxilato en la estructura de las fibras depositadas.

En este trabajo presentamos la estructura subnanométrica de un polímero de coordinación unidimensional depositado en superficie, confirmando que su composición química es la misma que la del compuesto de partida. Podemos decir por tanto que no se producen modificaciones en los polímeros durante los tratamientos a los que son sometidos para su deposición en superficie.

Capítulo 5

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN EN SUPERFICIE



Esquema del montaje empleado para realizar la caracterización eléctrica de fibras de $\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ e imagen de AFM de un nanocrystal de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ conectado a un electrodo de oro.

5.1 INTRODUCCIÓN.

En los capítulos anteriores se ha mostrado como hemos desarrollado nuevos métodos para la deposición de polímeros de coordinación en superficie y se ha comprobado mediante técnicas espectroscópicas que la estructura de las fibras depositadas se corresponde con la del polímero de partida. Por tanto y para cumplir el objetivo final de esta tesis sólo quedaría por realizar la caracterización eléctrica de las muestras preparadas. Determinaremos así si los polímeros de coordinación son o no nuevos candidatos a hilos moleculares. Este supondría ser el primer estudio de las propiedades eléctricas de polímeros de coordinación a escala nanométrica ya que como hemos visto, la caracterización eléctrica de este tipo de compuestos se había realizado únicamente de forma macroscópica.

Hasta el momento el estudio de las propiedades eléctricas a nivel molecular se ha centrado en los nanotubos de carbono, ADN y moléculas orgánicas desarrollándose diferentes metodologías para contactar las moléculas a dos electrodos, lo que es fundamental para poder estudiar sus propiedades eléctricas a escala nanométrica.

5.2 MEDIDAS DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN MOLÉCULAS.

El estudio de las propiedades eléctricas a escala molecular se viene haciendo desde hace ya algún tiempo. Uno de los mayores desafíos en este tipo de medidas consiste en la conexión de moléculas individuales o pequeños grupos de moléculas a electrodos separados por una distancia nanométrica. En la literatura se han descrito diferentes métodos para formar uniones metal-molécula-metal (cuya naturaleza influye en los resultados obtenidos) que han permitido la caracterización de las propiedades eléctricas de diferentes moléculas. En la mayoría de estos métodos las moléculas se modifican de tal manera que por medio de uno de sus extremos puedan unirse de manera específica con metales de transición [Dubois 1992]. Aunque existen diferentes grupos químicos que pueden formar este tipo de uniones uno de los métodos de

adsorción más utilizados consiste en el autoensamblaje de tiolatos (RS^-) sobre oro (111), para formar de este modo monocapas de moléculas autoensambladas (SAMs).

A continuación se comentarán algunos de los métodos más utilizados para la caracterización eléctrica de moléculas.

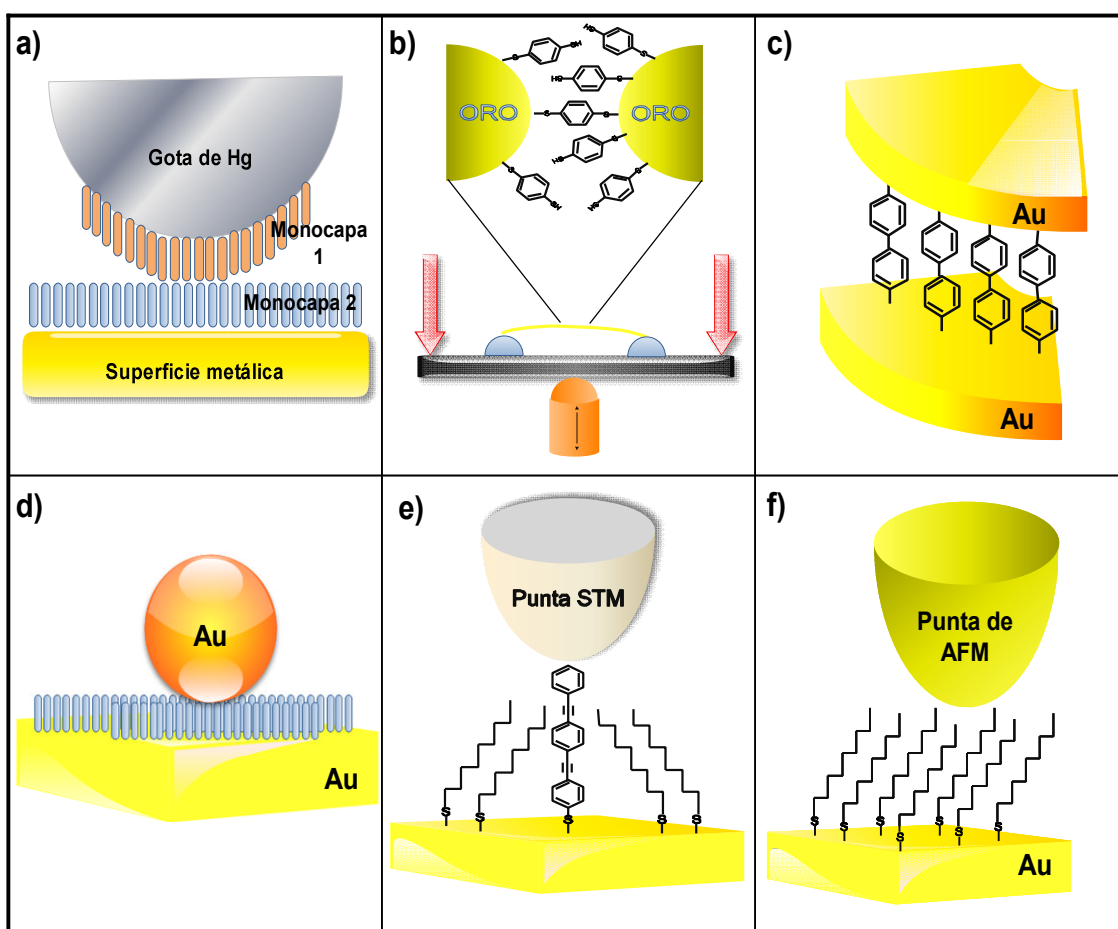


Figura 5.1 Métodos para la medida de las propiedades eléctricas en moléculas. a) Gotas de mercurio b) Ruptura mecánica de uniones c) Uniones tipo sándwich c) Uniones metal-monocapa-partícula de oro e) STM y f) CP-AFM

El uso de gotas de mercurio (o de metales líquidos) es una técnica relativamente sencilla para la formación de uniones metal-molécula-metal [Magnussen 1996]. Mediante

este método lo que se hace es generar un contacto mecánico entre una monocapa de moléculas depositada en una superficie conductora y una monocapa suspendida sobre una gota de mercurio, lo que da lugar a la formación de monocapas puras o mixtas. Este tipo de uniones son fáciles y rápidas de realizar y permite el análisis de dos monocapas diferentes adsorbidas sobre distintos metales [Selzer 2002]. Con este método se han estudiado las propiedades eléctricas de alcanotioles, polifenilenos [Rampi 2002] y más recientemente Tuccitto et al, realizaron la caracterización eléctrica de moléculas que presentaban una longitud de unos 40 nm, las más largas en las que se había medido conducción hasta el momento [Tuccitto 2009]. Sin embargo Holmlin et al. demostraron que la interacción de los enlaces covalentes, puentes de hidrógeno o fuerzas de van der Waals pueden modificar la conducción medida mediante esta técnica en más de cuatro órdenes de magnitud [Holmlin 2001], lo que puede ser solucionado por medio de una serie de rectificaciones.

Algunas de las primeras medidas de conducción en moléculas se realizaron mediante la ruptura mecánica de uniones. Este método consiste en doblar un hilo de oro que se encuentra en una disolución de la molécula objeto de estudio hasta romperlo [Muller 1996, Reed 1997]. Tras la fractura se evapora el disolvente de tal modo que se forman monocapas de la molécula sobre los dos electrodos, los cuales se van juntando hasta que una molécula se encuentre puenteando ambos electrodos. Este sistema permite realizar medidas de conducción de manera reproducible en moléculas pequeñas y rígidas. Debido a que la estructura exacta de la unión túnel no se conoce y a que se puede producir un contacto múltiple entre las moléculas en la zona de unión que puede dar lugar a la formación de corrientes paralelas no deseadas, este método no es útil para la caracterización eléctrica de moléculas largas y flexibles. Con esta técnica se consiguió caracterizar eléctricamente sistemas de 1,4-ditioi-benceno en los que la resistencia de una molécula individual resultaba ser de unos 22 M Ω [Reed 1997, Reed 1998]. Sin embargo la interpretación teórica de los datos obtenidos resulta ser

controvertida. Ciertos estudios ponen en duda la estabilidad de la unión de los electrodos al voltaje y distancia experimentales [Shneir 1988] y otros indican que los valores de conducción obtenidos eran debidos a la contribución de una gran densidad de monocapas de moléculas en la zona de la unión [Emberly 2001]. Sin embargo este sistema se sigue utilizando para la caracterización eléctrica de moléculas orgánicas [Reichter 2002, Dulic 2003] y fulerenos [Champagne 2005, Parks 2007].

Por otro lado la ruptura de uniones se puede producir también contactando una punta de STM de oro con un sustrato también de oro. Durante el contacto el oro funde formándose un cuello. Separando poco a poco la punta de la superficie, el hilo de oro se hace cada vez más fino disminuyendo la conductividad de forma discreta. Cuando la cadena individual de átomos de oro se rompe la conductividad decrece hasta hacerse cero, a no ser que en el medio existan moléculas que durante la ruptura del hilo puedan puentear la separación formada, lo que permite medir la conducción a su través. Las primeras medidas de conductividad empleando este método se realizaron en alcanoditioles y 4,4'-bipiridinas [Xu 2003] y se sigue empleando para la caracterización eléctrica de diferentes moléculas, principalmente de tipo orgánico.

Realizando la ruptura de uniones por electromigración en lugar de mecánicamente, se han conseguido caracterizar eléctricamente oligotiofenos [Kergueris 1999] y derivados de oligo(fenil-etinilenos) [Weber 2002]. En ambos casos se obtuvieron diferentes curvas IV para una misma molécula lo que se atribuyó a cambios producidos en la unión metal-molécula. Esto refleja la dificultad para definir la geometría y comportamiento de las moléculas en este tipo de uniones, haciendo en ocasiones que las medidas sean difíciles de entender.

El grupo de Reed desarrolló un nuevo método para realizar la medida de conducción en el que moléculas de 1-4 bifeniltiol eran situadas a modo de sándwich entre dos electrodos [Reed 2001]. Para ello se forma un monocapa de moléculas sobre un metal sobre la cual se evapora o electrodeposita el segundo electrodo metálico,

formándose de esta manera la unión metal-molécula-metal. El problema de este método es que es imposible conocer el estado y orientación de las moléculas. Debido a esto se han desarrollado variantes de esta técnica en las que las moléculas eran depositadas sobre hilos metálicos o en las que nanopartículas de oro son empleadas como segundo electrodo. Esta última técnica podría ser útil para el estudio del comportamiento eléctrico de moléculas conectadas en serie.

A pesar de los esfuerzos realizados para la conexión de moléculas a dos electrodos, los métodos mencionados anteriormente tan sólo permiten la caracterización eléctrica de grupos de moléculas. La medida de las propiedades eléctricas en moléculas individuales se consiguió por primera vez mediante el uso de microscopios de proximidad. En este tipo de medidas la punta es utilizada directamente como segundo electrodo.

La microscopía y la espectroscopia de efecto túnel han sido empleadas respectivamente para la medida de la corriente túnel y de la densidad de estados electrónicos en moléculas depositadas sobre sustratos conductores. En esta técnica la molécula es enlazada a una superficie conductora que actúa como primer electrodo y la punta de STM actúa como segundo electrodo. De este modo Datta et al. [Datta 1997] consiguieron medir las propiedades eléctricas de monocapas de α , α' -xililditiol. Las curvas IV correspondientes se obtuvieron manteniendo fija la distancia punta muestra. En este caso, los resultados obtenidos concordaban perfectamente con los datos teóricos.

Para el estudio eléctrico de moléculas individuales mediante STM lo que se hace muchas veces es intercalar la molécula objeto de estudio en monocapas de moléculas aislantes [Bumm 1996, Cygan 1998]. La molécula en cuestión puede ser identificada midiendo la topografía y la altura de barrera túnel aparente (obtenida midiendo la corriente túnel según se va variando la distancia punta muestra mientras se adquiere la imagen).

Una de las ventajas de la microscopía de proximidad es que se pueden realizar simultáneamente imágenes de topografía y medidas de transporte eléctrico, lo que permite correlacionar la topografía con las propiedades eléctricas de la superficie estudiada. Sin embargo y debido a que la posición de la punta y la conductividad se encuentran acopladas, no es fácil extrapolar los datos de conducción en las medidas de STM.

Como ya se vio en el capítulo 2 el AFM, en realidad una variante del mismo, el CP-AFM, es la otra técnica de microscopía de proximidad que se utiliza habitualmente para las medidas de transporte de sistemas metal-molécula. El CP-AFM sortea la limitación que el STM presenta gracias a que el sistema de retroalimentación en este caso permite controlar la ubicación de la punta, desacoplándose así la posición de las medidas de conductividad. Además esta técnica puede ser utilizada para la caracterización de las propiedades eléctricas en muestras que presentan una resistencia demasiado elevada como para ser estudiadas con STM.

Empleando un sistema experimental (descrito en el capítulo 2) similar al desarrollado en el Laboratorio de Nuevas Microscopías que permite la caracterización eléctrica de moléculas individuales, se realizó en esta ocasión la medida de las propiedades de transporte en fibras y nanocristales de polímeros de coordinación en superficie. Para ello, utilizando una máscara, evaporaremos sobre las muestras preparadas el electrodo de oro. Las fibras o nanocristales parcialmente cubiertas por oro serán contactados con una punta metalizada mientras se aplica un voltaje, midiéndose así la corriente a través de la molécula.

5.3 ESTUDIO ELÉCTRICO DE FIBRAS DE $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4]_n$ EN SUPERFICIE.

Los polímeros de coordinación que presentan un comportamiento eléctrico más interesante son los polímeros MMX de Pt, ya que como hemos visto se comportan como conductores metálicos a temperatura ambiente. De hecho en una ocasión conseguimos medir conducción en fibras de un polímero MMX de Pt adsorbido en mica, pero algo fallaba en el método de deposición ya que el sustrato también conducía la electricidad. Estas medidas no permitían determinar que las cadenas del polímero fuesen conductoras pero sí daban buenas expectativas.

Por tanto y con los resultados preliminares obtenidos, nos centramos en la caracterización eléctrica en superficie de cadenas de polímeros del tipo $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]$ (donde $\text{dta} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CS}_2^-$, $n = 1-5$) empleando para su deposición los nuevos métodos desarrollados. En concreto, en este apartado se va a tratar la deposición y posterior caracterización eléctrica del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$, el cual se seleccionó principalmente por tres motivos:

- 1 → Este compuesto es el primer polímero MMX de platino sintetizado en nuestro laboratorio cuya estructura no aparecía descrita en la literatura.
- 2 → Las medidas de conducción realizadas en los cristales del compuesto (medidas macroscópicas) indican que presenta interesantes propiedades eléctricas.
- 3 → Cálculos teóricos de primeros principios sugieren que el compuesto se comporta como un conductor metálico a temperatura ambiente.

La estructura del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ se puede observar en la figura 5.2. Los análisis de difracción de rayos X muestran que el compuesto está formado cadenas lineales en las que unidades $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ se encuentran conectadas por medio de iones Ioduro que actúan como puente. La distancia metal-metal, es decir, la distancia Pt-Pt es de 2.67 Å. La cadena alquílica rodea las uniones Pt-Pt-I imposibilitando la existencia de contactos S...S. Por tanto las diferentes cadenas poliméricas se encuentran

interconectadas entre sí en el cristal por medio de Fuerzas de van der Waals. Nuestro grupo realizó la caracterización macroscópica de las propiedades eléctricas del compuesto en función de la temperatura, determinando además por difracción de rayos X las estructuras que adoptan las cadenas en las distintas transiciones de fase. Debido a que en esta tesis estamos tratando el estudio de las propiedades eléctricas de los polímeros de coordinación a escala nanométrica, no voy a comentar los detalles experimentales de las medidas eléctricas realizadas en los cristales del compuesto. Los resultados obtenidos se pueden consultar en la tesis de Alejandro Guijarro.

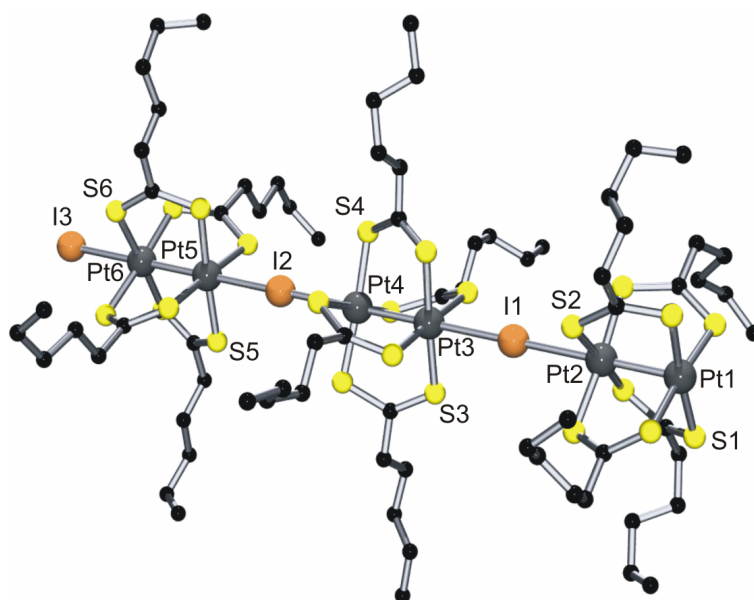


Figura 5.2 Estructura del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$

Para realizar el estudio eléctrico del compuesto a escala nanométrica es necesario como hemos visto aislar cadenas del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre una superficie aislante (la preparación detallada de las muestras se puede ver en el apéndice A.4). Para ello y siguiendo uno de los métodos desarrollados en esta tesis se sonicó una disolución del compuesto en THF. La deposición de pequeñas gotas de esta disolución a

diferentes tiempos de reposo permitió la adsorción de una gran densidad de fibras del polímero en mica.

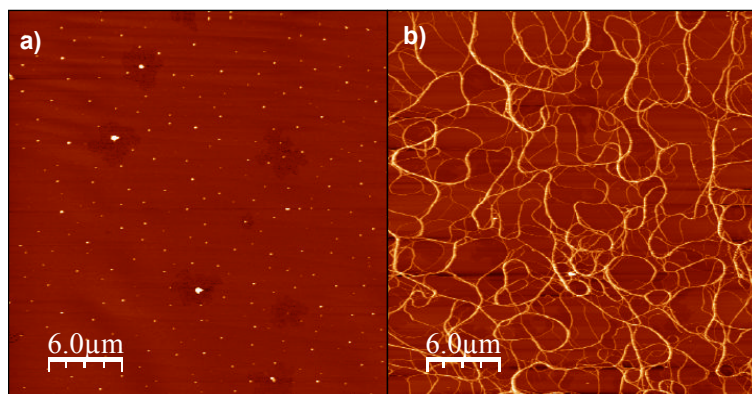


Figura 5.3 Imágenes de AFM de a) las muestras preparadas a $t=0$ y b) de las muestras preparadas tras 24 horas desde la sonicación de la disolución de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en THF.

Tal y como se observa en la figura 5.3, en las muestras preparadas a partir de la deposición de una gota de la disolución recién sonicada ($t=0$), al igual de lo que ocurría con el polímero $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$, no se observa la formación de fibras sino tan sólo de nanoestructuras de forma poco definida. De esto deducimos que en la disolución aun no se ha producido el auto-ensamblaje de las unidades que conforman el polímero. Así habrá que esperar para que como en el caso que describimos en el capítulo 3, se produzca el proceso termodinámico que da lugar a la formación de las fibras del polímero.

Si pasadas 24 horas depositamos una gota de la disolución sonicada del polímero en mica podremos observar que se han formado una gran cantidad fibras. La altura típica de las cadenas varía entre los 1.5 y los 25 nm. De acuerdo con los datos de difracción de rayos X las fibras observadas son haces compuestos por cerca de 4 cadenas de polímero para el caso en que la altura es de 1.5 nm y aproximadamente 1300 cadenas cuando la altura es de 25 nm.

Con el objetivo de medir la resistencia eléctrica de los haces de fibras depositados en mica, y en vista de que las muestras cuanto menos eran excelentes (se observaba una gran densidad de larguísimas fibras en la superficie) se evaporó sobre ellas un electrodo macrosocópico de oro [de Pablo 2000]. Para ello se tapa con una máscara parte de la muestra y sobre la parte que no ha sido cubierta se hace evaporar oro en condiciones de alto vacío. Tras esto se caracteriza la topografía del borde formado, observándose en las imágenes de AFM un gran número de haces de fibras conectadas al electrodo (figura 5.4 a).

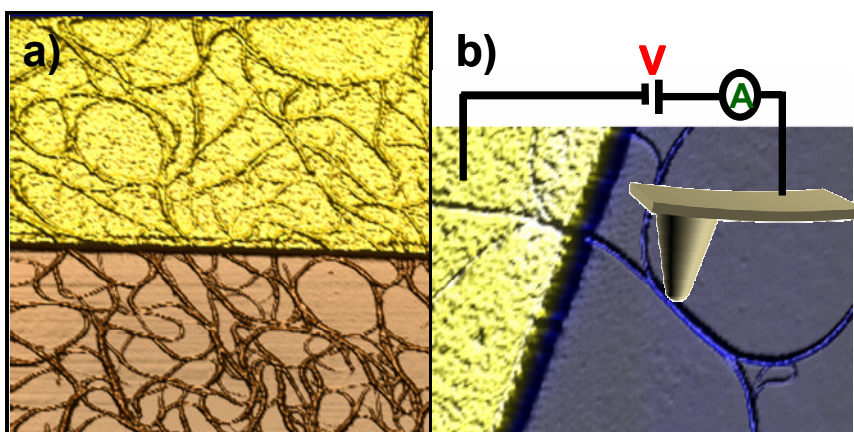


Figura 5.4 Topografía de una muestra de fibras de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre la que se ha evaporado un electrodo macrosocópico de oro b) Esquema del sistema de AFM utilizado para realizar la caracterización eléctrica de las fibras parcialmente recubiertas de oro

En la figura 5.4b se puede observar un esquema de cómo se realizaron las medidas de corriente a lo largo de las fibras. En este esquema se representa como una punta de AFM recubierta de oro/paladio es utilizada como segundo electrodo. En primer lugar se comprueba la conducción de la punta contactándola directamente con el oro mientras se aplica un voltaje de unos 100 mV. Sólo se considera que la punta conduce correctamente si la corriente medida en el oro es de unos 100 μA . Después de esta

comprobación procederemos a medir la corriente a través de las fibras. Para ello seleccionaremos un punto en una de las fibras eléctricamente conectadas al electrodo de oro y disminuirémos el tamaño de la imagen hasta que sólo aparezca la zona seleccionada. En el punto elegido se contacta la molécula realizándose de este modo una curva fuerza-distancia, al final de la cual, es decir, en el punto de máxima indentación, se aplica una rampa de voltaje obteniéndose así la curva IV característica. En este caso no se pudo medir corriente alguna a través de las fibras dentro de nuestros límites de detección (aproximadamente unos 10 pA). Ni siquiera si forzamos mucho la situación (realizamos las medidas muy cerca del electrodo de oro, a unos 50 nm y aplicamos un voltaje que varía entre los ± 8 V) pudimos medir corriente a través de las fibras.

Un estudio morfológico detallado de los haces de fibras conectados al oro muestra que tras evaporar el electrodo se han producido ciertos cambios estructurales. Los haces presentan ahora una estructura en forma de collar de perlas tal y como se puede ver en la figura 5.5 lo que claramente es consecuencia del vacío (10^{-7}) requerido para la preparación del electrodo de oro.

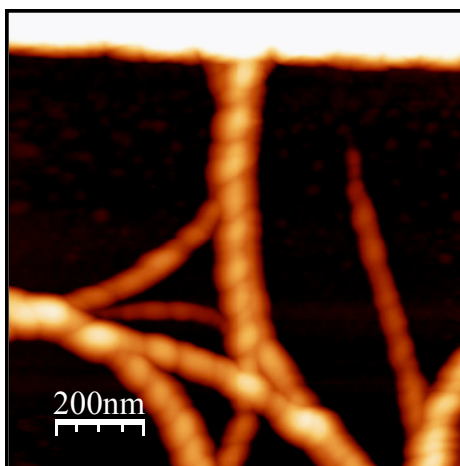


Figura 5.5 Detalle de la morfología de una fibra de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ conectada al electrodo de oro. Se observa claramente una estructura en forma de collar de perlas

Para entender mejor el fenómeno por el cual se produce la rotura de las fibras, decidimos preparar muestras de nanocristales del polímero en mica. Para ello se ajustaron diversos parámetros: el disolvente utilizado, el tiempo y potencia de sonicación así como la concentración y el tiempo de reposo de la disolución de polímero preparada (más detalles de la preparación de las muestras en el apéndice A.4). De nuevo si depositamos una gota de la disolución nada más sonicar ($t=0$) en mica observaremos al igual que en los casos anteriores la formación de nanoestructuras de forma poco definida (ver imagen A.5 en el apéndice A.4). Sin embargo, si depositamos una gota de la misma disolución transcurridas 24 horas podremos ver la formación de una elevada densidad de nanocristales en superficie. En la figura 5.6a se muestran imágenes de la topografía de los nanocristales del compuesto depositados en mica. Dichos cristales crecen a partir de un núcleo central y presentan una longitud típica que oscila entre 1 y 5 μm y una altura que varía entre los 2 y los 4 nm. En la figura 5.6b se muestra una imagen detallada de uno de los nanocristales en la se puede apreciar como su superficie es perfectamente lisa.

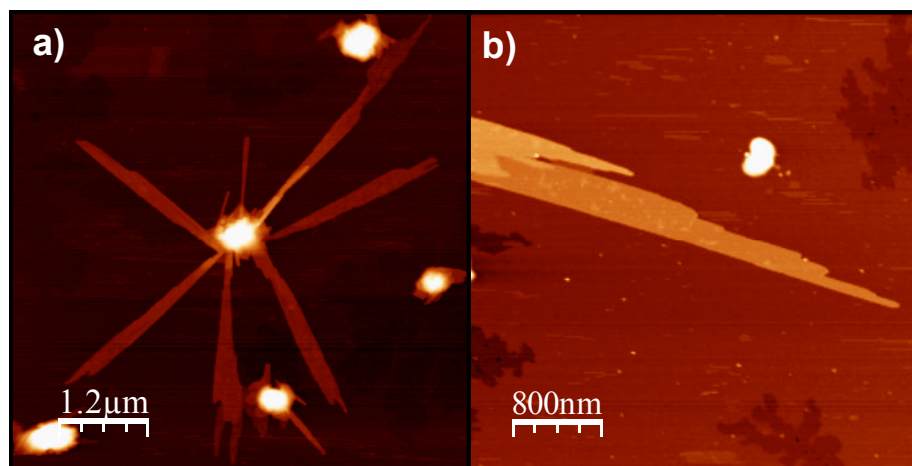


Figura 5.6 a) Topografía de un nanocristal de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ depositado en mica b) Detalle de a)

Dado que la densidad es la adecuada, volvemos a evaporar oro en condiciones de alto vacío sobre las muestras preparadas con el fin de conectar esta vez los nanocristales a un electrodo. Tras este proceso, si caracterizamos la topografía del borde de oro podremos ver como nuevamente los cristales conectados a él presentan múltiples fracturas a lo largo de su superficie.

La formación de estas fracturas podría tener una explicación sencilla ya que serían consecuencia directa del método de deposición utilizado. La adsorción en superficie tanto de las fibras como de los nanocristales se realiza por la deposición de una gota de la disolución del polímero en mica. Esto puede hacer que cierta cantidad de disolvente se deposite junto con los haces de fibras y los nanocristales. Debido al vacío que hay que hacer para poder evaporar el electrodo de oro el disolvente adsorbido junto con el compuesto se evapora rápidamente generándose las fracturas que claramente se observan en el caso de los nanocristales (figura 5.7a). Un proceso similar ocurriría con las muestras de los haces de fibras.

Sin embargo, y a pesar de las fracturas presentes en los nanocristales conseguimos realizar medidas de corriente en los mismos empleando de nuevo el sistema descrito en la figura 5.4b. Las medidas se realizaron contactando los nanocristales conectados al oro en zonas en las que no se observaban fracturas (punto azul en la figura 5.7b). En este caso la representación de la intensidad frente al voltaje aplicado muestra medidas de corriente mayores a los 30 nA.

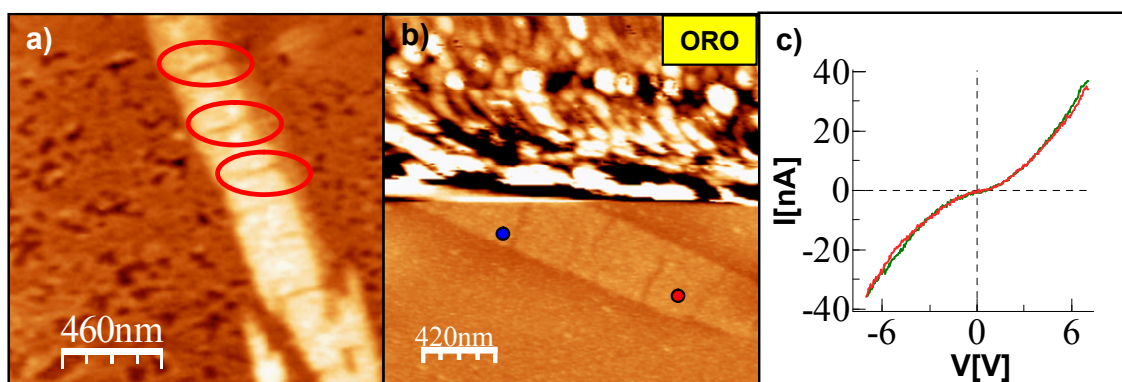


Figura 5.7 a) Detalle de las fracturas observadas tras la evaporación del electrodo de oro b) Nanocristal parcialmente cubierto por el electrodo de oro c) Curva IV obtenida tras contactar el nanocristal en el punto azul señalado en b).

Si por el contrario contactamos con la punta metalizada zonas en las que se observan múltiples fracturas (punto rojo en la figura 5.7b) no podremos medir corriente alguna dentro de nuestros límites de detección (aproximadamente 10 pA).

Este resultado es realmente importante ya que por un lado demuestra que los nanocristales depositados conducen la electricidad y por otro, que el método de deposición por tratamiento con ultrasonidos de disoluciones de polímeros de coordinación y MMX no es adecuado ya que no permite realizar la caracterización eléctrica de estos compuestos en superficie.

En vista de las conclusiones sacadas en el experimento anterior era evidente que había que cambiar la estrategia para la preparación de las muestras. Recordemos que en el capítulo 3 no describimos un único método, sino dos para depositar polímeros de coordinación en superficie. El objetivo principal consistía ahora en realizar la caracterización eléctrica bien de fibras bien de nanocristales depositados sobre una superficie aislante a partir de la sublimación del polímero.

En esta ocasión, decidimos estudiar otro polímero MMX del tipo $[\text{Pt}_2(\text{RCS}_2)_4\text{I}]$. El motivo quizá se deba a una serie de circunstancias que nos hizo declinar la balanza

para realizar el estudio eléctrico del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en lugar del $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$.

El primero de los motivos que nos llevó a sublimar el polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ es que la estructura de este compuesto fue descrita por primera vez por Bellito en 1982 [Bellito 1983]. Con esto quiero decir que es un polímero que se conoce desde hace mucho y del que podemos encontrar en la bibliografía múltiples estudios experimentales y teóricos sobre sus propiedades eléctricas, magnéticas, etc...[Kitagawa 1999a]. A parte de esto otros motivos que nos hicieron decidimos por este compuesto fueron :

- 1) Estudios preliminares indicaban que la sublimación del $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ daba lugar a la formación de fibras en grafito.
- 2) Las propiedades macroscópicas de este compuesto eran bien conocidas ya que habían sido ampliamente estudiadas.
- 3) Se había realizado un estudio teórico completo de las propiedades eléctricas del compuesto [Calzolari 2008].
- 4) Datos muy preliminares daban buenas expectativas sobre las propiedades eléctricas de este compuesto en superficie.

Una de las desventajas del método de deposición por sublimación con respecto al método de deposición desde disolución es que la densidad de fibras en superficie obtenida con el primero es mucho menor que con el segundo. El gran reto consistía ahora en buscar las condiciones de sublimación que permitiesen la deposición del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre una superficie aislante con una densidad suficiente de tal modo que fuese posible realizar un estudio eléctrico completo del compuesto a escala nanométrica. Además la longitud de las fibras o nanocristales no puede ser muy pequeña. Todo esto aunque suene sencillo, es excesivamente complicado.

5.4 PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DEL POLÍMERO $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$.

El polímero MMX $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ está formado por cadenas unidimensionales que presentan una organización helicoidal de 4 planos de ligandos dta ($\text{dta} = \text{CH}_3\text{CS}_2^-$) alrededor del eje Pt-Pt central. Las unidades dimetalicas se encuentran conectados por medio de iones yoduro que actúan como puente siendo la distancia entre dos átomos de platino de 2.68 Å. En este compuesto el estado formal de oxidación de los iones Pt es +2.5. Debido a la corta longitud de la cadena alquílica existen una interacción S...S entre las cadenas del polímero, siendo la distancia entre dos cadenas contiguas de 6.82 Å. La síntesis y el estudio de las propiedades básicas de este compuesto fue realizada por Bellito et al. [Bellito 1983] en 1982.

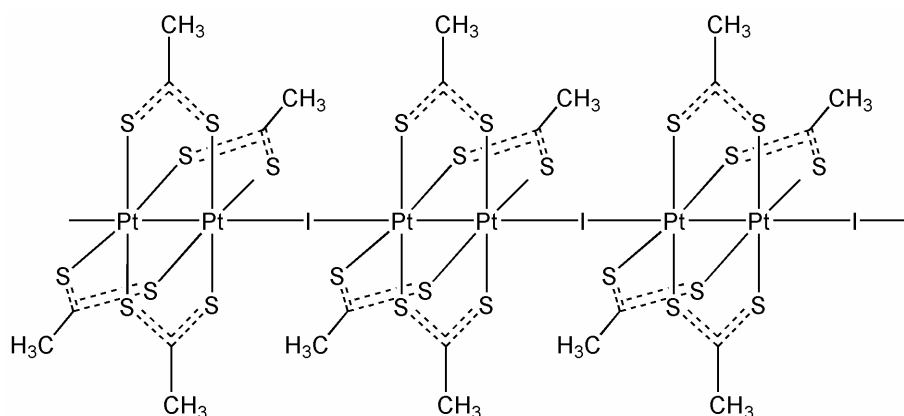


Figura 5.8 Estructura del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$

Los primeros estudios realizados por el grupo de Kitagawa [Kitagawa 1996, Kitagawa 1997, Kitagawa 1999c, Yamashita 1999] desvelaron que el complejo $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ es un conductor metálico a una temperatura cercana a la ambiente, resultando ser el primer polímero MMX que presentaba conducción eléctrica de carácter metálico. La conductividad del compuesto a temperatura ambiente es mayor a la medida

en el compuesto $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ y presenta un valor aproximado de $\sigma = 13 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por debajo de los 300K el compuesto tiene un comportamiento semiconductor en lugar de metálico. Esta transición metal-semiconductor a 300K es consecuencia de un cambio en el estado de oxidación de los átomos de Pt. Este cambio implica que en lugar de que en la estructura tengamos un tipo de Pt con una valencia media de +2.5 pasemos a tener en cada unidad dimetálica dos tipos de platinos, aquellos que presenten valencia +2 y aquellos que presentan valencia +3.

Medidas de la susceptibilidad magnética [Kitagawa 1997] indican que debido a la correlación electrónica, el compuesto es un semiconductor de tipo Mott-Hubbard con una banda semillena y desorden magnético. Por tanto se descarta de esta forma que la transición metal-aislante se produce por una transición de tipo Peierls. En el caso de la transición Mott-Hubbard se pierden los grados de libertad de la carga pero se mantienen los del spin. Considerando esto, a la temperatura a la que se produce la transición metal-aislante el estado electrónico de la cadena MMX cambia de un estado AV metálico a un estado CP semiconductor.

A 90K se observan una serie de anomalías que apuntan a la presencia de una nueva transición de fase a esta temperatura. Estudios realizados mediante espectroscopia Mössbauer de ^{129}I [Kitagawa 1999a] indican la presencia a temperaturas menores a 90K de dos tipos de I en la estructura. De esto se puede concluir que a esta temperatura el estado electrónico del polímero se corresponde con un modo ACP. En este caso la transición es de tipo spin-Peierls desde un modo CP a un modo ACP. Estudios de difracción de rayos X [Kitagawa 2001] desvelan que se producen cambios en los parámetros estructurales lo que puede explicar el comportamiento eléctrico del compuesto a bajas temperaturas.

Por tanto de los estudios anteriores se puede deducir que el orden de las cargas en función de la temperatura es el siguiente:

- **T < 300K:** Fase semiconductor $\rightarrow -\text{I-Pt}^{+2}\text{-Pt}^{+3}\text{-I-Pt}^{+2}\text{-Pt}^{+3}\text{-I- CP}$

- **T > 300K:** Fase metálica $\rightarrow -I-Pt^{+2.5}-Pt^{+2.5}-I-Pt^{+2.5}-Pt^{+2.5}-I-$ AV
- **T < 90 K:** Fase a baja temperatura $\rightarrow -I-Pt^{+2}-Pt^{+3}-I-Pt^{+3}-Pt^{+2}-I-$ ACP

Por otro lado cerca de los 230K se observó un pequeño cambio en la conducción que se considera es debido a una transición a baja temperatura desde una fase ordenada a otra parcialmente desordenada. En el rango de temperaturas que va desde los 225K a los 365K se observaron dos componentes estructurales: una desordenada la cual aumentaba con la temperatura y otra ordenada. Esta fase intermedia resulta estar formada por estados aislantes y metálicos entrecruzados, en los que estados CPW y CP se encuentran mezclados en la misma estructura [Nakagami 1999].

En vista de las peculiares propiedades eléctricas del compuesto se realizaron diversos estudios teóricos [Borsch 1998, Kuwabara 2001, Yamamoto 2002, Nakano 2003, Ohara 2006]. En la mayoría de ellos se explica como la transición metal-semiconductor y los estados AV, CP, CPW y ACP descritos pueden ser atribuidos a la presencia de distorsiones estructurales, interacciones electrón-electrón y electrón-fonón, defectos etc... pero en ninguno de ellos se realizó el estudio de la estructura de la banda unidimensional, lo que es fundamental para explicar las propiedades conductoras del sistema. Recientemente nuestro grupo en colaboración con Rosa Di Felice [Calzolari 2008] realizó un estudio ab initio de las propiedades electrónicas y estructurales del polímero $[Pt_2(CH_3CS_2)_4I]_n$. Los resultados obtenidos indican que la geometría observada en las cadenas que componen los cristales del compuesto a temperatura ambiente es una configuración metaestable. La estructura de bandas indica sin lugar a dudas un comportamiento metálico. La banda metálica que caracteriza el sistema es el resultado de hibridaciones simultáneas entre los orbitales del Pt y los orbitales de los iones I^- y los ligandos dta. Realizando diversas variaciones estructurales y de los componentes se llevaron a cabo diversos estudios sobre la robustez metálica del sistema. El resultado fue que sólo fuertes perturbaciones externas o la presencia de

vacantes estructurales pueden hacer que el polímero pierda su carácter metálico. La disolución del compuesto o su deposición en superficie pueden ser situaciones en las que se produzca un gran desorden en la estructura del polímero y por tanto, se vea afectado su comportamiento conductor.

5.5 SUBLIMACIÓN DEL POLÍMERO $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$.

Como ya hemos visto el polímero MMX $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ resulta ser desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas un compuesto interesante y teóricamente un buen candidato a hilo molecular, sólo queda comprobar experimentalmente si efectivamente esto es o no así.

Como ya he dicho anteriormente para llevar a cabo la caracterización eléctrica a escala nanométrica del compuesto y vistos los resultados obtenidos con el polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$, la deposición la realizaremos por sublimación [Welte 2009] del compuesto en un sistema de alto vacío siguiendo el método que ya se comentó en el capítulo 3. Las especies sublimadas serán depositadas sobre una superficie aislante; en este caso mica u óxido de silicio (SiO_2).

Una vez comprobamos por difracción de rayos X y espectroscopía IR que la estructura del polímero sublimado sobre un dedo frío era la misma que la del compuesto de partida, procedimos a sublimar y a depositar el compuesto sobre grafito, óxido de silicio y mica en condiciones de alto vacío. En la figura 5.9a se pueden ver los resultados obtenidos en grafito. En este caso como en los anteriores se vuelven a observar largas fibras del compuesto con una altura media entre los 2 y los 6 nm. Comprobamos además que ciertos parámetros como son la temperatura de sublimación, el tiempo, la temperatura del substrato... ayudan a controlar la cantidad y la longitud del material depositado.

Dijimos en el tercer capítulo que la formación de la estructura unidimensional del compuesto se producía por el auto-ensamblaje en superficie de los pequeños oligómeros

sublimados, los cuales son capaces de autorreconocerse. En una vista más detallada de las cadenas depositadas sobre grafito (figura 5.9b) se puede observar como pequeños oligómeros tienden a formar las fibras.

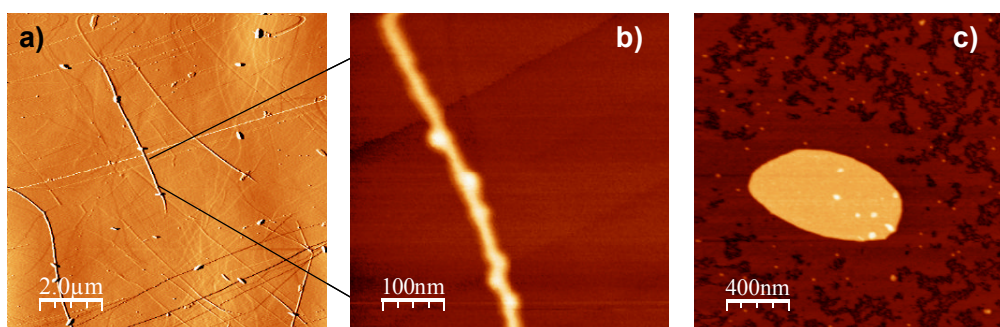


Figura 5.9 a) Topografía de las fibras de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]$ tras sublimar el compuesto a 423K y depositarlo sobre HOPG no calentado b) detalle de una fibra de a) y c) islas formadas en mica al sublimar el polímero bajo las mismas condiciones que en a)

En los primeros intentos de sublimación que realizamos sobre mica y SiO_2 no obtuvimos fibras. Como ocurría en los casos anteriores si la mica sobre la que se iban depositando los fragmentos del polímero sublimado no se calentaba se observaba únicamente la formación de islas en lugar de la estructura unidimensional del compuesto (ver figura 5.9c). Aunque en el capítulo 3 en el que describíamos el método de deposición dijimos que para la obtención de estructuras unidimensionales del polímero en mica era necesario calentar la superficie, esto no es del todo cierto. En este experimento determinamos que otro parámetro fundamental del proceso es la temperatura a la cual evaporamos el compuesto. Me explico. En los primeros experimentos en los que intentamos obtener fibras por sublimación del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$, empleamos una temperatura de sublimación que oscilaba entre los 393-423K. En todos los casos se obtuvieron fibras sobre grafito cuya densidad en superficie variaba con el tiempo y la temperatura de sublimación. Sin embargo, en mica el resultado siempre era el mismo, islas tridimensionales, más grandes más pequeñas, pero islas. Si aumentamos la temperatura a la que sublimamos el compuesto hasta los 433K

(tan sólo 10K más) e intentamos nuevamente depositar sobre mica y SiO₂ el resultado es la obtención de pequeños haces de fibras de unos 6 nm de altura tal y como se puede ver en la imagen de la figura 5.10a.

En general las fibras obtenidas bajo estas condiciones eran muy cortas, llegando a medir tan sólo unos 200-300 nm. Sin embargo la densidad era suficiente como para comprobar si estas pequeñas fibras conducían o no la electricidad. Esto nos permitiría realizar un estudio preliminar de las propiedades eléctricas del compuesto en superficie. Para ello se hizo una primera caracterización eléctrica en este caso cualitativa, mediante EFM, de las fibras depositadas. En esta variante del AFM como hemos visto se barre cada línea de la imagen dos veces. En el primer barrido se toma una imagen de topografía y en el segundo se barre de nuevo la misma línea pero esta vez aplicando un voltaje constante a la punta. En el caso de nuestras fibras observamos como el contraste en las imágenes adquiridas variaba al aplicar un voltaje, lo que es indicativo de que el compuesto acumula carga de forma superficial.

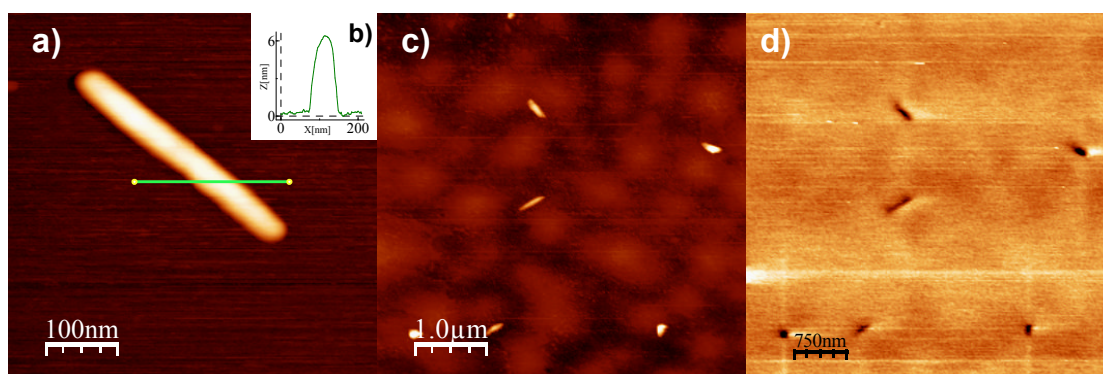


Figura 5.10 a) Topografía de una fibra de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ depositada por sublimación sobre mica no calentada b) Altura de la fibra c) Topografía sobre SiO₂ d) Imagen de EFM adquirida aplicando un voltaje constante en la misma región en la que se tomó la imagen c). Se observa como hay un cambio en el contraste lo que indica que las fibras acumulan carga

Estos buenos resultados nos llevaron a realizar esta vez un estudio cuantitativo del comportamiento eléctrico de las muestras preparadas. Evaporamos así sobre la

superficie el electrodo de oro correspondiente en condiciones de alto vacío con la esperanza esta vez, de que ante la ausencia de disolvente, no se produjeran fracturas en las fibras. Lo que se observó tras la evaporación del electrodo fue que las fibras que habían quedado parcialmente cubiertas por el oro no presentaban ningún tipo fisura. Esto confirmaba que por otro lado nuestra teoría de que las fracturas en las fibras y nanocristales preparadas por deposición desde disolución se produjeron por la evaporación del disolvente en condiciones de alto vacío.

Si tomamos imágenes de topografía de las fibras conectadas al oro mientras aplicamos un voltaje constante podremos ver como estas se “hinchán” o “iluminan”. Como sabemos este efecto es debido a que las moléculas son capaces de acumular carga haciendo que aparezca una fuerza atractiva adicional que hace que se produzcan cambios en la frecuencia de resonancia y por tanto aparezcan los artefactos observados en la topografía.

Para confirmar los estudios cualitativos, los cuales parecían indicar que las fibras depositadas podrían conducir la electricidad, contactamos varias de ellas con una punta conductora. Debido a que estas medidas eran consideradas como preliminares empleamos para realizarlas puntas comerciales de diamante dopado. Aunque las puntas de diamante tengan diversas limitaciones como son que presentan un pequeño gap y son demasiado duras por lo que pueden dañar la muestra, son adecuadas para las medidas que nos ocupan.

Tras contactar la punta de diamante con una fibra depositada sobre SiO_2 a una distancia de unos 200 nm del oro observamos que al aplicar 2 voltios la corriente a través de la fibra es de 1.5 nA. En las curvas IV podemos deducir que las fibras se comportan como un semiconductor ya que la dependencia de la corriente entorno a 0V no es lineal. Además si aumentamos el voltaje aplicado al realizar la medida veremos como el valor de la intensidad también aumenta, lo que es típico de los sistemas semiconductores. Aunque según los datos teóricos era de esperar un comportamiento

metálico probablemente el hecho de depositar el compuesto sobre una superficie produzca cambios estructurales que expliquen el comportamiento semiconductor.

Las medidas se repitieron varias veces en varias fibras obteniéndose resultados muy similares. Cabe decir que en ninguno de los casos el sustrato condujo lo más mínimo la electricidad a ninguno de los voltajes aplicados.

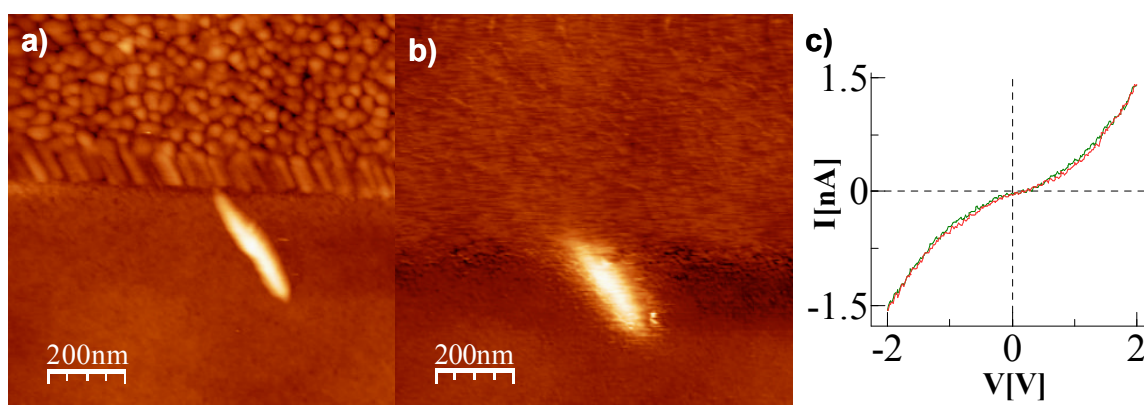


Figura 5.11 a)Fibra conectada al electrodo de oro b)Topografía obtenida tras aplicar un voltaje constante a la punta. Se observa como tanto el electrodo como la fibra se “hinchan”c) IV de la fibra medido a 200 nm del electrodo de oro.

Los resultados anteriores indican claramente que las fibras conducen la electricidad y a pesar de que desde nuestro punto de vista eran muy cortas, resultaban ser hasta el momento las moléculas de mayor longitud en las que se había podido medir conducción. Además la resistencia que presentan las fibras comparada con la que muestran otras moléculas es considerablemente menor.

5.6 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE NANOCRISTALES DE $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ EN SUPERFICIE.

Debido a los buenos resultados obtenidos, nuestro siguiente objetivo consistía ahora en realizar el estudio del comportamiento de la resistencia en función de la

longitud para lo que era necesario aislar en superficie estructuras del compuesto mucho más largas.

Esto se consiguió calentando a 373K las superficies de mica sobre las que se iba a depositar el polímero sublimado a 433K. Bajo estas condiciones se consiguieron preparar muestras de nanocristales del polímero que presentaban una longitud que oscilaba entre 1-3 μm y una altura entre los 2 y 6 nm. Además, tal y como se puede observar en la figura 5.12a las muestras presentaban una alta densidad de nanocristales ordenados de una manera peculiar, ya que están formando ángulos próximos a los 90 °.

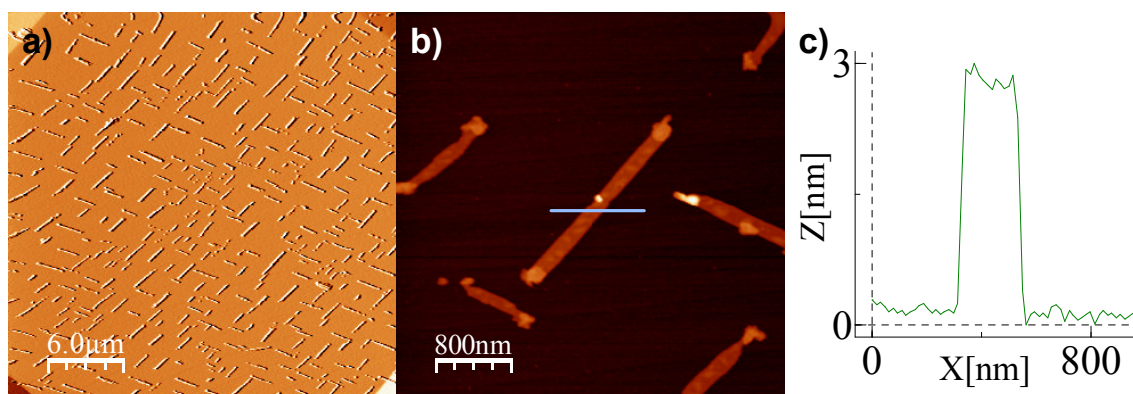


Figura 5.12 a) Imagen de AFM en la que se muestra una gran cantidad de nanocristales depositados por sublimación de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ a 433K sobre mica calentada a 373K b) Detalle de un nanocristal y c) altura del nanocristal observado en b).

Tras la evaporación del electrodo macroscópico comprobamos que aunque parecía haber gran cantidad de nanocristales conectados al borde de oro, para nuestra sorpresa en imágenes detalladas podíamos ver como los nanocristales se habían roto justo en la zona de contacto con el oro (ver imagen. en el apéndice B.2). Probablemente esto se produjo debido a que los granos de oro evaporados al caer sobre la muestra se encontraban excesivamente calientes rompiendo los cristales. Para solventarlo se procedió a realizar una evaporación fría del electrodo de oro. Este tipo de evaporación no es tan agresiva. Al caracterizar la muestra, se observó que los nanocristales no

presentaban fracturas en la zona de unión con el oro y ahora sí se encontraban conectados a él.

Una vez se localizaron conectados al oro nanocristales lo suficientemente largos se procedió a contactar la parte no recubierta empleando para ello puntas de cromo-oro preparadas en el laboratorio. Estas puntas al contrario que las puntas comerciales de diamante dopado no presentan gap y controlado la fuerza de contacto no dañan las muestras. En la figura 5.13d se puede ver la curva IV obtenida al contactar el nanocrystal a 100 nm del electrodo fijo mientras se aplicaba un voltaje de 2 V.

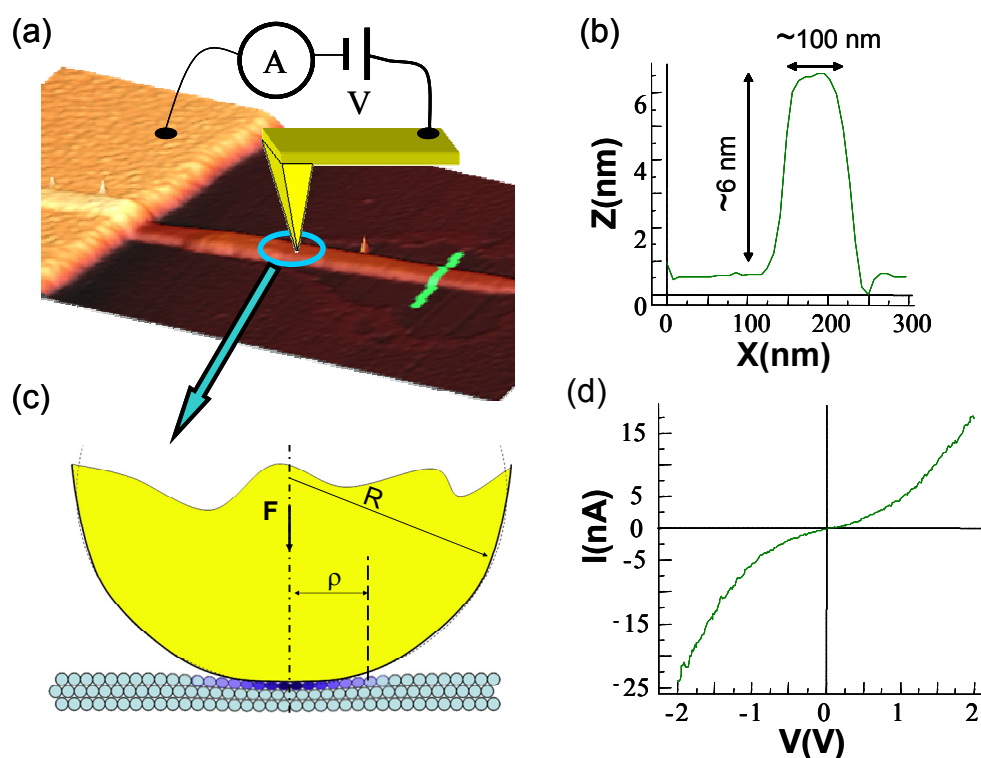


Figura 5.13 a) Imagen en la que se muestra un esquema de la medida de conducción realizada con AFM en un nanocrystal conectado al electrodo de oro. b) Perfil de altura realizado a lo largo de la línea verde c) Esquema en el que se muestra una sección del área de contacto punta-muestra. d) Curva IV tomada contactando el nanocrystal a una distancia de 100 nm con respecto al electrodo de oro

Teniendo en cuenta la altura de la molécula, es fácil deducir que la sección transversal es de unos 600 nm². Si la corriente medida a 0.4 V es de 2 nA podemos calcular que la densidad de corriente es de unos 300 A/cm². En el cálculo de la densidad de corriente se asume que toda la corriente atraviesa la sección considerada, lo que se ha confirmado contactando con la punta el sustrato que rodea los nanocristales. Aplicando una rampa de voltaje durante el contacto punta-sustrato no pudimos medir corriente dentro de nuestros límites de detección (~ 10 pA).

El contacto punta-superficie puede ser calculado mediante el modelo de Hertz (ver figura 5.13c) [Johnson 1985]:

$$\rho = \left(\frac{3 \cdot F \cdot R}{4 \cdot E^*} \right)^{1/3}$$

donde ρ es el radio de la región de contacto (que se considera circular), F es la fuerza aplicada por la punta de AFM (unos 10 nN), R el diámetro de la punta (unos 30 nm según los datos del fabricante) y E^* es el módulo de elasticidad efectiva $1/E^* = 1/E_{\text{punta}} + 1/E_{\text{MMX}}$. Considerando que el módulo de elasticidad del polímero MMX es similar al del Nylon (desafortunadamente no se conocen las propiedades mecánicas de los polímeros de coordinación) $1/E^* \approx 1/E_{\text{MMX}} = 3 \times 10^9$ GPa, el radio de contacto se estima que es ~ 4 nm. Esto quiere decir que se contactan 16 cadenas (siendo la altura de cada fibra individual según los datos de difracción de Rayos X de 0.5 nm), por lo que en este caso la densidad de corriente sería de ~10⁴ A/cm². Este valor de densidad de corriente es 10⁷-10⁸ veces mayor al medido en otras moléculas [Choi 2008] de longitud mucho menor. De acuerdo con los datos de la anisotropía obtenidos de las medidas eléctricas realizadas en un polímero [Pt₂(*n*-butilCS₂)₄I]_n análogo al que nos ocupa [Ito 2005], la relación entre la conducción perpendicular a las fibras y a lo largo de ellas es de 10⁴. En nuestro caso es de esperar que la densidad de corriente tenga un valor más cercano al

medido en los cristales ($\rho = 3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) a partir de cuya sublimación preparamos las muestras.

Para tener más datos sobre las propiedades de transporte de los nanocristales se hizo el estudio de la resistencia de la molécula en función de su longitud. Para ello se realizan medidas de la intensidad contactando diferentes puntos de la parte del nanocristal que no ha sido cubierta por el oro (ver figura 5.13 a). Para asegurarnos de que no se alteran las propiedades eléctricas del polímero las medidas se comienza en los puntos más alejados para acabar en las zonas más cercanas al electrodo de oro, a unos 50 nm del mismo. La representación de la resistencia medida a 0V y 1.5V en función de la longitud se puede ver en la figura 5.14. En esta gráfica se observa como la dependencia de la resistencia con la longitud es lineal. Si extrapolamos los datos a una longitud = 0 se obtendrá una resistencia de contacto negativa lo que es imposible. Esto puede ser debido a que el sistema experimental tiende a sobreestimar la resistencia eléctrica y tiene su origen en la contaminación de la punta. Por tanto la resistencia medida en los puntos más alejados del electrodo fijo debe de ser menor.

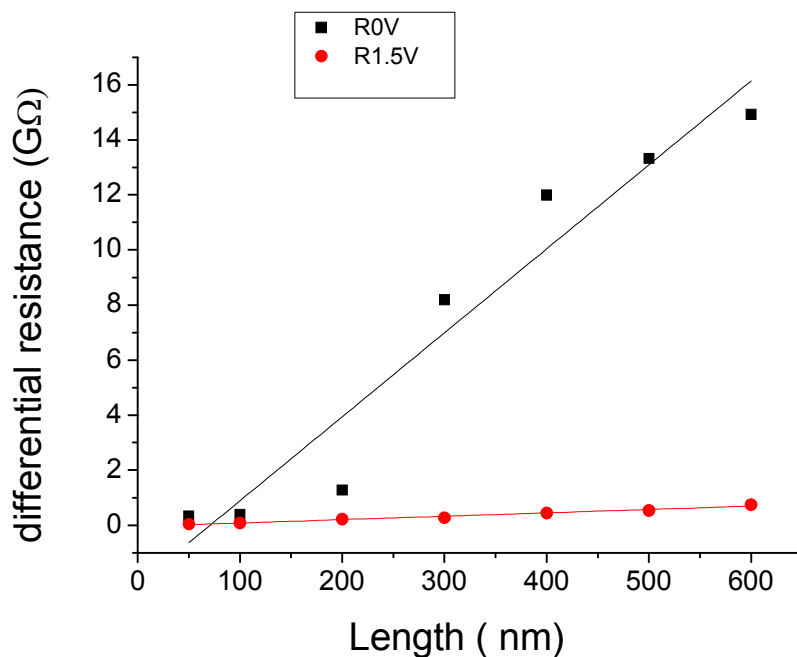


Figura 5.14 Representación de la resistencia frente a la distancia del nanocrystal con respecto al electrodo de oro. La línea negra representa las medidas realizadas a 0V y la roja a 1.5V.

De los datos obtenidos del estudio de la resistencia con la longitud de la molécula podemos deducir que el comportamiento observado concuerda con un transporte conocido como localización de Anderson, que es típico de las moléculas orgánicas.

Por otro lado los cálculos DFT realizados en cadenas ideales del polímero MMX indican que la conducción debería de ser metálica [Calzolari 2008] lo que sugiere un transporte coherente a lo largo de las cadenas. Este hecho implicaría que la resistencia debería de presentar un valor mucho menor y que además debería de ser independiente de la longitud. Para explicar la desviación del carácter ohmico observado experimentalmente en las curva IV y el comportamiento lineal de la resistencia con la longitud el grupo de Rosa Di Felice realizó un estudio teórico del sistema.

Uno de los factores críticos es el efecto de la resistencia de contacto entre el nanocrystal y el electrodo de oro que puede introducir efectos del tipo Schottky y distorsiones estructurales. Otro punto relevante es que se produzcan deformaciones en la estructura. Para abordar el problema se realizó un estudio teórico por medio de cálculos DFT [Dreizler 1995] en los que se incluyeron los efectos dinámicos y de contacto mencionados anteriormente. Por un lado se calculó la configuración atómica relajada y la estructura electrónica de una cadena infinita del polímero MMX depositada sobre oro (111). Con esto se intentan conseguir dos cosas: por un lado obtener información sobre si el electrodo de oro puede inducir una tensión lo suficientemente elevada como para distorsionar la estructura del polímero provocando que este vuelva aislante, y por otro lado estudiar la posibilidad de que se produzcan enlaces covalentes entre las cadenas y el sustrato debido a que la presencia de átomos de azufre en los ligandos del polímero que pueden hacer que el compuesto reaccione con el oro. Además se estudió si el carácter aislante puede venir provocado por una evolución del compuesto a una determinada temperatura. Para ello se realizaron simulaciones de la dinámica molecular *ab initio* Car-Parrinello [Car 1985] de cadenas MMX individuales y se calculó la estructura electrónica de las geometrías obtenidas en función del tiempo. Estos últimos cálculos prueban indirectamente la existencia de un acoplamiento electrón-fonón, debido a que la evolución produce la excitación de todos los sistemas de fonones y la transición instantánea a una forma aislante puede ser inducida por modos bajos de energía.

En la figura 5.15 se muestra la estructura relajada y la densidad de carga total de la interfase MMX/Au(111). Es evidente que no hay carga acoplada entre el polímero y la superficie, a pesar de la presencia de átomos de azufre que podrían reaccionar con el oro. Más aún, la cadena polimérica se mueve en contra de la superficie creándose una barrera aislante que seguramente afecta a la resistencia total del sistema. Sin embargo esto no debería de influir en gran medida en los valores de la resistencia obtenidos. La

existencia de una resistencia de contacto es un mecanismo más adecuado para explicar el carácter no-ohmico observado [Datta 1995], de tal manera que aunque un polímero sea metálico, cuando se encuentra conectado al oro las curvas IV obtenidas sean no lineales.

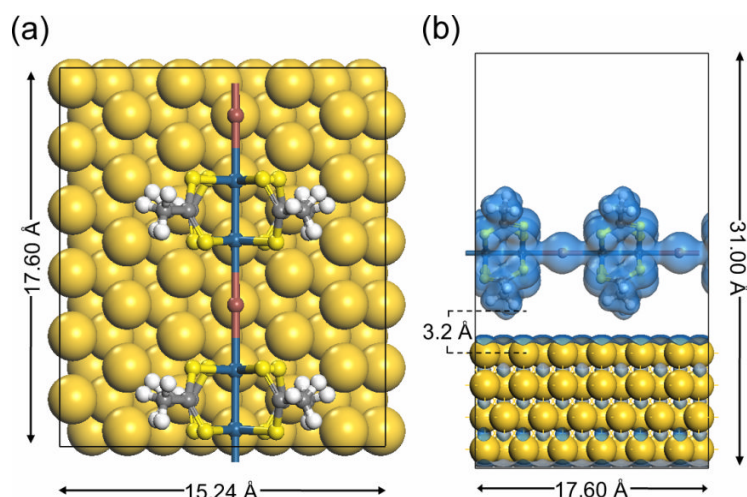


Figura 5.15 a) Vista superior de una cadena individual infinita de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre oro (111) b) Vista lateral del sistema en la que se muestra una representación isosuperficial de la densidad de carga total.

En la figura 5.16 se resumen los resultados de la simulación dinámica. El análisis de la trayectoria revela que en comparación con la estructura ideal de una cadena individual, el compuesto a 300K se encuentra bastante distorsionado. En la figura 5.16a se representa el cambio instantáneo que se produce durante la simulación AIMD a 0.6 ps. Es evidente que el sistema se desvía de manera no uniforme de la estructura lineal de la cadena, distorsionándose el ángulo entre dos unidades contiguas. Cabe decir que distorsiones más fuertes uniformes del ángulo no inducen un comportamiento aislante [Calzolari 2008]. En lugar de esto se encontró que las distorsiones no uniformes de la cadena se caracterizan por la presencia de un gap en la estructura de bandas (ver figura 5.16b). Un análisis más completo muestra que no sólo los ángulos se ven desviados de la linealidad sino que también las longitudes de los

enlaces a lo largo de la cadena son distintas entre sí y diferentes a las observadas en la configuración ideal. Las mayores y menores distancias Pt-I como se puede ver en la figura 5.16a difieren aproximadamente un 6.5% de la distancia Pt-I ideal (2.95 Å). La presencia de longitudes Pt-I no equivalentes está directamente relacionado con que los iones Pt presenten un estado de oxidación +2 y +3 en lugar de +2.5 [Springborg 2007] en la estructura.

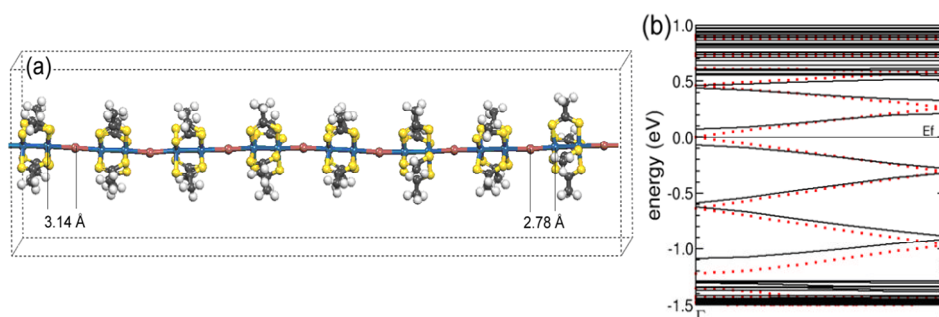


Figura 5.16 a) Simulación AIMD a temperatura ambiente b) Estructura de bandas del polímero de la región dinámica superpuesta sobre la estructura de banda de la cadena en estado ideal.

Las simulaciones teóricas indican que las distorsiones dinámicas es un mecanismo que rompe el transporte balístico que caracteriza al polímero en su estado ideal y permite interpretar los datos obtenidos experimentalmente. Bajo condiciones reales existirán otro tipo de defectos como son vacantes de iones haluro que no se han tenido en cuenta debido a que su formación no puede ser termodinámicamente simulada.

A lo largo de esta tesis se ha comentado en múltiples ocasiones la dependencia que presentan las propiedades eléctricas de los polímeros MMX de platino con la temperatura, produciéndose las ya conocidas por el lector, transiciones de fase. Como se ha visto, al modificar la temperatura se producen cambios estructurales en el polímero por lo que sus propiedades eléctricas se ven modificadas.

Quisimos realizar una última comprobación que consistía en estudiar como se ven modificadas la propiedades eléctricas del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en superficie con la temperatura.

Las medidas de conducción de los nanocristales a diferentes temperaturas se realizaron empleando un sistema de AFM en el que era posible modificar la temperatura a la que se encuentra la muestra. Este equipo está formado por un calentador acoplado al piezoeléctrico sobre el que se coloca la muestra. El calentador se conecta a un transformador que nos permite aplicar corriente calentándose así la superficie que se encuentra apoyada sobre él. Antes de comenzar el experimento calibramos el sistema obteniéndose una gráfica de T° vs Intensidad que nos permitiría aplicar la corriente necesaria para alcanzar la temperatura deseada en cada medida.

En este experimento se contacta un punto del nanocristal a diferentes temperaturas. Es decir, en el experimento la medida se realizará siempre en el mismo punto y al mismo voltaje, sólo variaremos la temperatura a la que se encuentra la muestra. Las medidas de conducción se realizaron a las siguientes temperaturas : 20 °C, 30 °C, 50 °C y 70 °C. Lo que observamos es que la resistencia aumentaba con la temperatura. La representación de la resistencia medida a 1.5 V frente a la temperatura da de nuevo una línea recta.

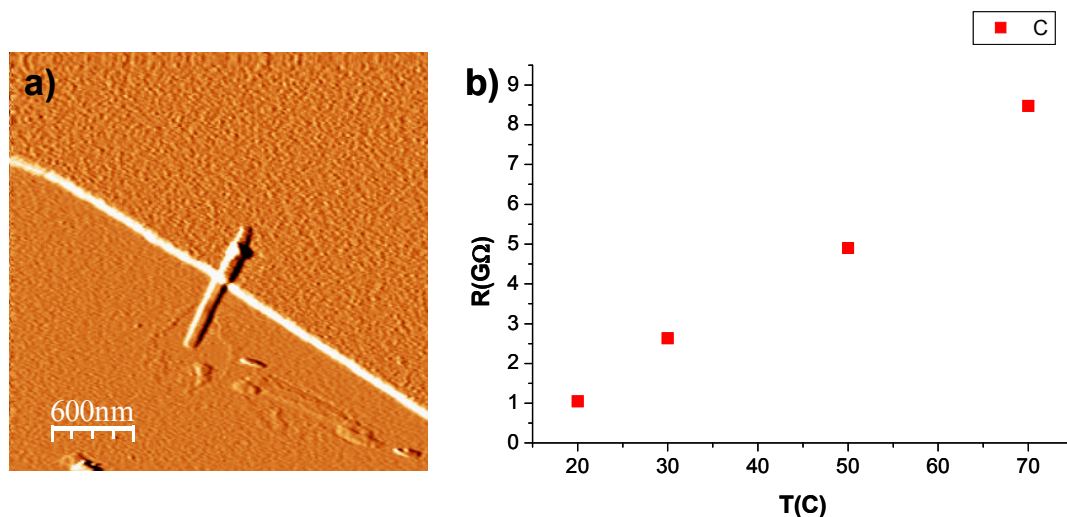


Figura 5.17 a) Topografía del nanocristal sobre el que se realizaron las medidas de resistencia a diferentes temperaturas b) Representación de la resistencia en función de la temperatura

Es importante resaltar que la intensidad medida disminuye con la temperatura y que al volver a realizar las medidas a temperatura ambiente en ningún caso se recuperan los valores de conducción obtenidos antes de calentar la superficie. Por tanto se puede deducir que al aumentar la temperatura se han tenido que producir cambios estructurales irreversibles en los nanocristales, como pueden ser pequeñas nanofracturas que hagan que las cadenas pierdan su comportamiento conductor.

5.7 RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha mostrado como hemos depositado en superficie fibras del polímero MMX $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$. A pesar de que las medidas realizadas en cristales del compuesto indican que este polímero presenta unas interesantes y peculiares propiedades eléctricas, las medidas realizadas en las fibras depositadas en mica y conectadas a un electrodo de oro indican que son aislantes. Este resultado se puede explicar si analizamos en detalle la morfología de las fibras tras evaporar el electrodo de oro necesario para realizar las medidas de conducción en condiciones de alto vacío. Podremos observar discontinuidades en las cadenas que hacen que presenten una estructura en forma de collar de perlas.

Pensando que lo anterior era debido a la presencia de disolvente en la superficie se prepararon muestras de nanocristales. Al evaporar el electrodo de oro en condiciones de alto vacío se vuelven a producir roturas en la superficie de los nanocristales. Esto último confirma que al depositar disoluciones sonicadas de los polímeros se adsorbe cierta cantidad de disolvente. Las condiciones de vacío necesarias para la evaporación del electrodo de oro hacen que el disolvente se desorba de la superficie produciéndose de este modo las fracturas observadas.

Si contactamos zonas de los nanocristales en las que no se observan fracturas con una punta conductora obtendremos que son capaces de transportar una corriente de unos 30 nA. Estas son las primeras medidas eléctricas realizadas en polímeros de coordinación depositados sobre una superficie.

En vista de los resultados obtenidos se cambió la estrategia para preparar las muestras. De este modo se consiguió depositar en mica una gran densidad de nanocristales por sublimación del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$, el cual se sabía presentaba interesantes propiedades eléctricas en estado sólido.

Contactando con una punta metalizada nanocristales que estaban parcialmente cubiertos por un electrodo de oro se pudo comprobar que en superficie el compuesto

presenta un carácter semiconductor. Estas son las primeras medidas de conducción realizadas en un polímero de coordinación a escala nanométrica. De la representación del comportamiento de la resistencia en función de la longitud del nanocrystal se puede deducir que el transporte eléctrico de estas moléculas se encuentra dentro del régimen de Anderson.

Estudios teóricos indican que a pesar de que es de esperar un comportamiento metálico, los datos experimentales pueden ser explicados por una gran distorsión de la estructura de la cadena o por la presencia de vacantes.

En este capítulo podemos sacar varias conclusiones importantes. La primera de ellas quizá sea que aunque las muestras de polímeros que podemos preparar mediante el método de deposición desde disolución sean excelentes, en el sentido de la alta densidad y longitud las cadenas, hemos comprobado que este método no resulta ser nada adecuado para realizar la caracterización eléctrica de los polímeros depositados.

Por otro lado se demuestra como el método de deposición por sublimación permite realizar el estudio eléctrico de estos compuestos en superficie.

Los resultados obtenidos suponen ser la primera vez que se consigue medir las propiedades eléctricas de polímeros de coordinación en superficie abriéndose así una puerta para su posible aplicación como hilos moleculares.

Capítulo 6

ESTUDIO DE OTRAS NANOESTRUCTURAS DE BAJA DIMENSIONALIDAD CON POSIBLES APLICACIONES NANOTECNOLÓGICAS.

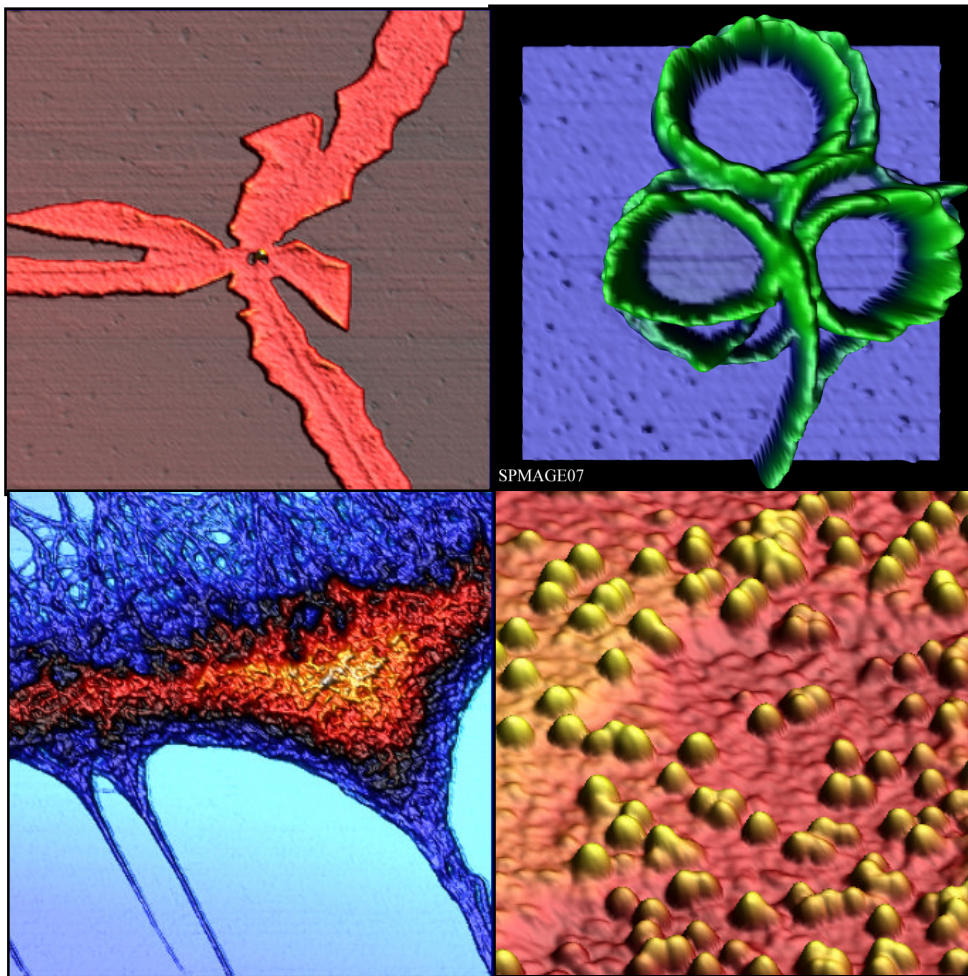


Imagen superior izquierda: Nanoestructura basada en ADN
Imágenes superior derecha/inferior izquierda: Fibras obtenidas tras sonicar el cluster $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ en CH_2Cl_2
Imagen inferior derecha: Partículas de ferritina adsorbidas sobre oro (111)

6.1 INTRODUCCION

Básicamente con esta tesis se pretende abrir la puerta a la aplicación de los polímeros de coordinación como hilos moleculares. Pero como sabemos un circuito presenta muchos otros componentes como son interruptores, dispositivos de almacenamiento de datos (memorias), diodos, conversores de energía, etc...Por tanto y aunque en menor medida ya que no era el objetivo principal, también organicé y estudié el comportamiento en superficie de otras nanoestructuras de baja dimensionalidad de gran interés en nanociencia, ya que debido a sus propiedades podrían formar parte de los futuros nanocircuitos. Para conocer un poco mejor los sistemas estudiados en lugar de realizar una visión global sobre los candidatos a componentes de nanocircuitos, para no excederme e ir directamente al grano, voy a introducir y justificar el estudio de cada una de estas moléculas.

6.2 DEPOSICIÓN COVALENTE DE FERRITINA SOBRE SUPERFICIES DE ORO.

La primera de las moléculas estudiadas fue la ferritina. La proteína que almacena el hierro en los sistemas biológicos resulta ser para paradigmática por distintos motivos:

- i) Su estructura consiste en una cobertura orgánica denominada apoferritina que rodea una cavidad de 8 nm. Dicha cavidad se encuentra ocupada normalmente por óxido de hierro (III) hidratado conocido como ferritihidrita [Harrison 1991].
- ii) La ferritina presenta un comportamiento superparamagnético por encima de los 20K caracterizado por una curva de magnetización con

una marcada histéresis por debajo de la temperatura de bloqueo [Gilles 2000, Luis 1999].

- iii) El mineral de hierro nativo presente en la ferritina puede ser reemplazado por otros materiales inorgánicos biomiméticos, como son los oxihidróxidos metálicos [Douglas 1996], o por materiales no biomiméticos como son los metales con valencia cero [Ueno 2004, Gálvez 2006] y los polímeros azul Prusia [Gálvez 2005, Domínguez-Vera 2003].
- iv) La funcionalización con diferentes grupos de la apoferritina es relativamente sencilla [Uchida 2006, Fernández 2007].
- v) La existencia de la cobertura proteica permite por un lado la formación del corazón metálico y por otro hace que las partículas sean solubles en agua.

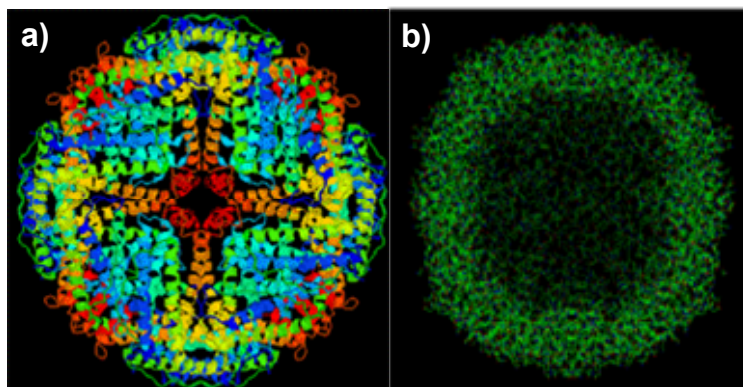


Figura 6.1 a) Estructura de la ferritina y b) Estructura de la apoferritina

Debido a las propiedades únicas de esta molécula, que hacen que pueda tener importantes aplicaciones como dispositivos de almacenamiento de información magnética en nanotecnología, se han estudiado diversos métodos para organizar ferritina en superficie [Cherry 1998, Yamaki 1993, Yoshinobu 2003, Tominaga 2004]. En la mayoría de los métodos desarrollados se ha hecho uso de interacciones de tipo

hidrofóbico o electroestático. Así, Zapien et al. demostraron que la ferritina puede ser adsorbida sobre electrodos de oxido de indio dopado con estaño haciendo uso de la interacción hidrofóbica existente entre el óxido y la ferritina. El grupo de Yoshinobu et al. consiguió inmovilizar ferritina en patrones preparados a partir de la oxidación anódica con AFM de superficies de silicio. Por otro lado Tominaga et al. inmovilizaron ferritina sobre electrodos de oro previamente modificados con tioalcanos gracias a la interacción electroestática que se establece entre la ferritina y los grupo amino terminales presentes en los tioalcanos. Otro método consiste en la organización de ferritina en la interfase aire-agua por adsorción de films de tipo Langmuir-blodgett.

Al igual que la ferritina, y debido a sus potenciales aplicaciones como dispositivos de almacenamiento de información se han depositado en superficie otro tipo de nanoestructuras con interesantes propiedades magnéticas [Chudnovsky 1996, Mannini 2005]. Veciana et al. consiguieron codificar y extraer información de dominios de Mn_{12} organizados en una superficie [Cavallini 2005]. En este contexto, el uso de la ferritina para la fabricación de este tipo de dispositivos resultaría ser una alternativa realmente adecuada, ya que esta molécula contiene un mayor número de iones magnéticos y presenta un comportamiento supermagnético a temperaturas de bloqueo superiores a las observadas en los clusters de Mn_{12} (5K).

Sin embargo, los procedimientos para organizar ferritina en superficie enunciados anteriormente resultan ser complicados, por lo que es necesario el desarrollo de métodos de deposición más sencillos. Basándonos en la reacción bien conocida que se produce entre el SPDP (n-succinimidil-3-(2-piridilditio)propionato) y las proteínas [Carlsson 1978], decidimos intentar desarrollar un sencillo método para organizar ferritina sobre superficies de oro previamente modificadas con SPDP.

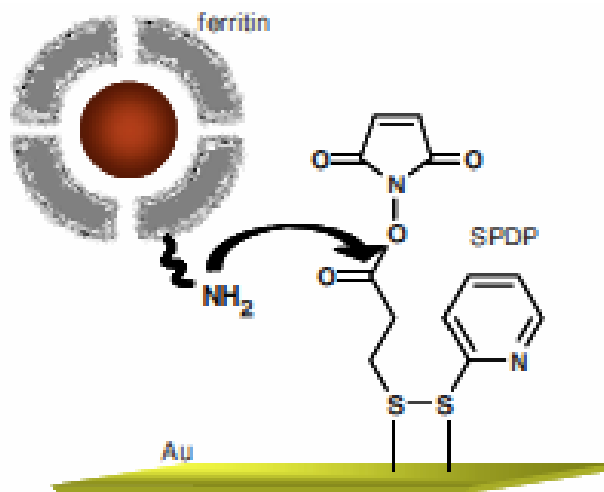


Figura 6.2 Representación esquemática de la reacción entre los grupos aminos de la apoferritina y el SPDP adsorbido en superficie

Las superficies de oro modificadas con SPDP se prepararon por tratamiento de los substratos con disoluciones del tiol disuelto en metanol. Tras esto las superficies de oro ya modificadas se sumergían durante un tiempo en disoluciones que contenían ferritina. Las imágenes de AFM de las superficies preparadas muestran como la terrazas de oro se encuentran recubiertas por una alta densidad de partículas de ferritina, observándose pocos espacios que no han sido recubiertos (figura 7.2 a). La altura de las partículas en superficie es de unos 7 nm (figura 7.2 b). En las muestras que presentaban menor densidad de ferritina (preparadas reduciendo el tiempo de inmersión de la superficie en la disolución de ferritina), se pudo realizar una media de las alturas de las partículas depositadas obteniéndose un valor de 6.5 ± 0.7 nm. Este valor está de acuerdo con el que se puede encontrar en la literatura para la altura de la proteína depositada sobre oro [Tominaga 2004, Xu 2005]. Basándonos en las imágenes de AFM podemos deducir que lo que se ha formado en superficie es una monocapa de moléculas de ferritina, por lo que las superficies de oro modificadas con SPDP pueden ser utilizadas como patrones para la organización de ferritina en superficie.

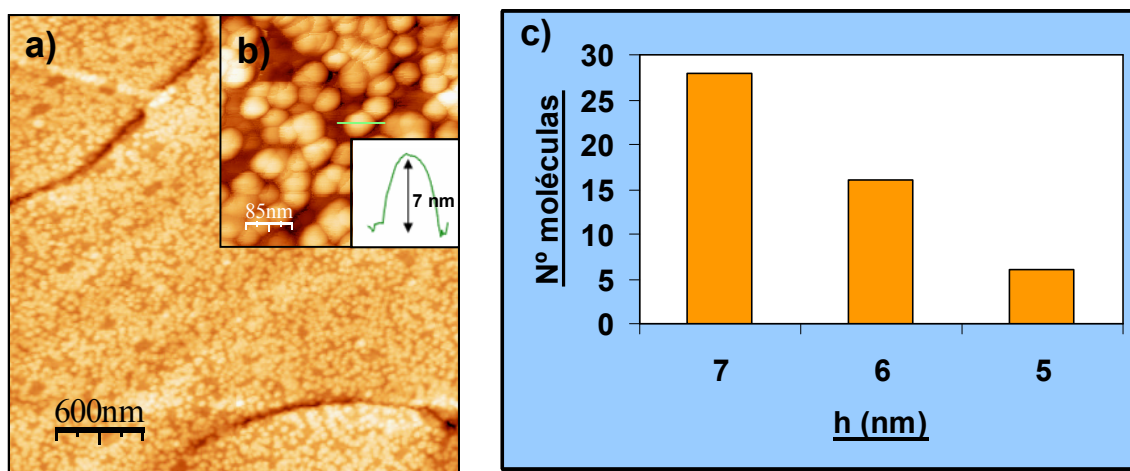


Figura 6.3 Imágenes de topografía de ferritina depositada sobre una superficie de oro que ha sido previamente tratada con SPDP b) Zoom de la imagen a) en el que se muestra la altura de una partícula de ferritina c) Representación de la altura frente al número de moléculas.

Con el fin de obtener más información de cómo se produce la organización de la proteína en superficie, se depositó en oro una gota de una disolución de ferritina cuya cobertura orgánica había sido modificada con SPDP. En este caso se obtuvo una distribución inhomogénea de las partículas en superficie cuya altura además era variable (figura 6.4). Comprobamos así que la modificación de las superficies de oro con monocapas de SPDP es necesaria para la subsiguiente ordenación de ferritina en superficie.

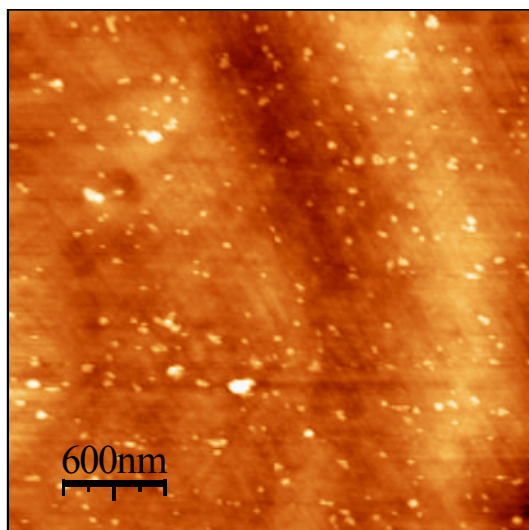


Figura 6.4 Imagen de AFM de ferritina modificada con SPDP depositada sobre oro

Si sumergimos el mismo tiempo una superficie de oro pero esta vez sin modificar en la disolución de ferritina, no observaremos en ningún caso la formación de monocapas de la proteína en superficie. En este caso la ferritina se adsorberá de manera desordenada formando grandes acumulaciones. Si ahora reducimos el tiempo de inmersión de las superficies de oro sin modificar en la disolución de ferritina podremos observar que las superficies se recubren parcialmente. En este caso la altura media de las partículas resulta ser de unos 10 ± 0.7 nm. Podemos así deducir que se produce la agregación de varias partículas de ferritina en lugar de la formación de las monocapas ya que como vimos la altura media de la proteína en oro es de unos 7 nm.

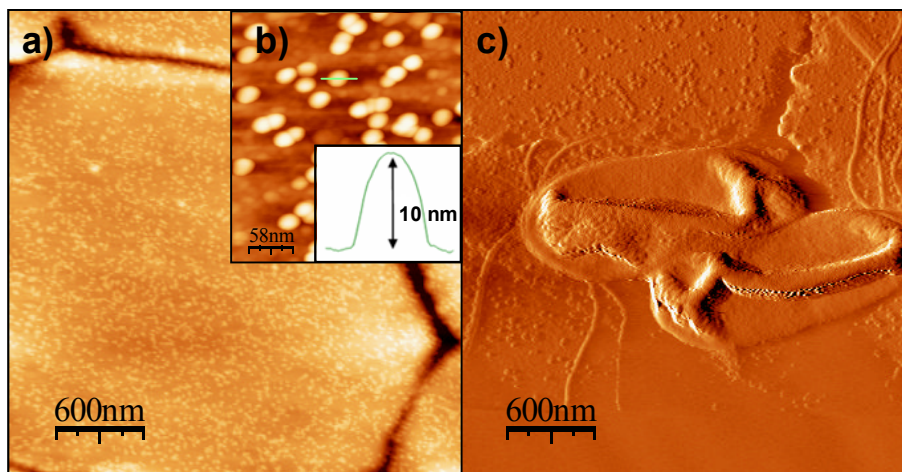


Figura 6.5 Imágenes de topografía de ferritina adsorbida sobre oro sin modificar a) tras 1h de incubación b)detalle y altura de las partículas c) tras 3h de incubación

Este experimento aunque breve (todo lo sencillo es breve) resulta ser un método muy útil y rápido para formar nanoorganizaciones bidimensionales de ferritina sobre substratos de oro. Como comentamos anteriormente, el interés de organizar nanopartículas con propiedades magnéticas en superficie hace que este método sea interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas. La caracterización magnética de la ferritina en superficie así como la deposición de la proteína reconstituida con materiales inorgánicas no nativos está en proceso.

6.3 ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN EN DISOLUCIÓN DEL CLUSTER $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$.

Este trabajo tiene su origen en un artículo publicado por Dikarev et al. [Dikarev 2006] en el año 2006 en el que mostraban como un óxido diketonato de Bismuto evolucionada en disolventes orgánicos coordinantes para formar clusters de $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$, (donde $\text{hfac}=\text{C}_5\text{HO}_2\text{F}_6$), los de mayor tamaño descritos hasta el

momento. Nos propusimos realizar la deposición y caracterización de estas dos nanopartículas con AFM, pero antes de meterme de lleno en la explicación de los resultados obtenidos, voy a comentar brevemente por qué son interesantes los compuestos de bismuto en nanotecnología.

Los óxidos metálicos binarios y ternarios tienen un amplio espectro de propiedades eléctricas (metálicas, semiconductoras, superconductoras), magnéticas (ferroeléctricas, piezoeléctricas) y ópticas que les hacen ser nanomateriales muy atractivos. Además algunas de estas propiedades pueden presentarse a la vez en un mismo compuesto, lo que da lugar a la formación de nanomateriales multifuncionales. En concreto los compuestos de bismuto ofrecen un amplio rango de aplicaciones que van desde la fabricación de materiales termo y ferroeléctricos, hasta su aplicación en biomedicina.

Uno de los principales intereses para el uso de materiales basados en bismuto es su baja toxicidad. Los compuestos tanto de arsénico, antimonio y otros metales pesados como Hg, Cd, Sn o Pb, son en general altamente tóxicos, mientras que los de bismuto presentan una toxicidad considerablemente menor. La fabricación por parte de la industria de nanomateriales poco nocivos va a resultar ser un punto muy importante debido a la preocupación por disminuir la contaminación medioambiental. En la industria microelectrónica el reciclado de los dispositivos electrónicos está resultando ser un problema muy serio por lo que se buscan nuevos materiales que respeten el medioambiente. Desde este punto de vista, los nanomateriales de bismuto resultan ser los candidatos más prometedores, debido a su relativa baja toxicidad, la cual a pesar de todo presenta cierta controversia [Serfontein 1979, Stoltenberg 2002, Hutson 2005]. A parte de esto, que siempre es importante, desde el punto de vista de sus propiedades físicas los óxidos multimetálicos de bismuto (III) son el centro de muchas investigaciones. Sus propiedades eléctricas derivan de la presencia del orbital 6s doblemente ocupado. Por ejemplo, las propiedades ferroeléctricas de las perovskitas que contienen bismuto [Kato

2004], la actividad electroóptica de los silanos de bismuto [Gunter 1988] y las propiedades multiférricas que presentan los óxidos de bismuto ternarios son debidas al par de electrones presentes en el orbital 6s (los cuales producen fuertes distorsiones en las geometrías de coordinación en este tipo de compuestos). Existen numerosos ejemplos de compuestos de bismuto con una geometría de coordinación inusual en las que el número de coordinación varía desde 2 hasta 9. Sin embargo, la naturaleza de la actividad stereoquímica del par solitario de electrones sigue siendo un punto de gran controversia.

Aunque se ha demostrado que los óxidos de bismuto ternarios y cuaternarios tienen potenciales aplicaciones como sensores, catalizadores, pigmentos y como nuevos nanomateriales para el almacenamiento de datos, existen problemas para controlar la composición y tamaño de estos compuestos. Para solucionar esto, aparte de controlar las condiciones de reacción, la síntesis de derivados de bismuto a partir de precursores del tipo diquetonatos, carboxilatos y alcóxidos parece ser la solución. El uso de estas moléculas como precursores permite la preselección de las propiedades a escala molecular y su organización para dar nanoestructuras ordenadas. Sin embargo uno de los desafíos del uso de este tipo de materiales a escala nanométrica consiste en el control del tamaño de las nanopartículas de óxidos metálicos depositadas en superficie.

En el artículo publicado por Dikarev et al. se muestra la síntesis del primer complejo de óxido de bismuto que presenta ligandos diquetonato en su estructura. Este tipo de compuestos se sabe que previenen la hidrólisis de los óxidos [Schubert 2005, Hubert- Pfalzgraf 1998] y que además son capaces de estabilizar los bloques de construcción a escala nanométrica [Schubert 2001]. La estructura del compuesto que sintetizaron se puede ver en la figura 6.6a. Resulta ser un cluster que presenta 9 átomos de bismuto. A parte de ser el primer óxido de bismuto con ligandos diquetonato el compuesto $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ (donde $\text{hfac}=\text{C}_5\text{HO}_2\text{F}_6$) tiene un interesante comportamiento

en disolución. En este artículo muestran como en disolvente orgánicos coordinantes (no así en disolventes no coordinantes) se disocia y se reorganiza para formar el compuesto $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ que presenta 38 átomos de Bismuto en su estructura, el mayor cluster de óxido de bismuto descrito hasta la fecha (figura 6.6b).

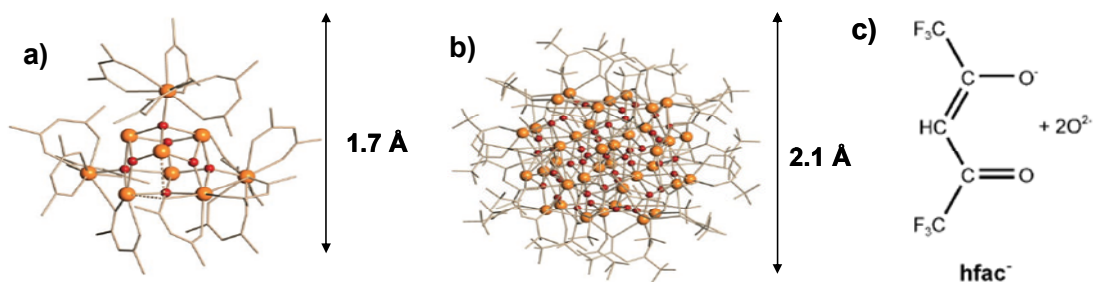


Figura 6.6 a) Estructura del cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ b) Estructura del cluster $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ obtenido tras la evolución de a) en disolvente orgánicos polares. c) Composición del ligando orgánico hfac^-

Esto resulta ser interesante por muchos motivos. Desde nuestro punto de vista permitiría la deposición en superficie de nanopartículas de bismuto con composición y tamaños homogéneos. Es decir, se podría depositar en superficie de una forma controlada nanoclusters de bismuto, lo que permitiría la organización de nanoestructuras basadas en bismuto que pueden tener como hemos visto interesantes propiedades y aplicaciones.

En este trabajo el objetivo consiste en primer lugar caracterizar el cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ en superficie y comprobar que el compuesto no evoluciona en disolventes orgánicos no coordinantes. En segundo lugar intentaremos preparar muestras homogéneas del cluster gigante de 38 átomos de bismuto en superficie valiéndonos para ello de la evolución de $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ en disolventes orgánicos coordinantes (THF, acetona, etc...). Una vez depositados en superficie, los compuestos podrán distinguirse gracias a su tamaño. Los datos de difracción de rayos X indican que el cluster de 9 átomos de Bismuto presenta un diámetro de 1.7 Å mientras que el cluster de 38 átomos presenta un tamaño de 2.1 Å. Con lo cual aprovecharemos la gran

resolución del AFM en el eje vertical (z) para distinguir ambos compuestos y comprobar si somos capaces de depositarlos de manera homogénea en superficie.

Nuevamente hay que tener en cuenta en este experimento que el AFM permite tomar imágenes de las estructuras presentes en disolución por deposición de esta en superficie. Es como congelar en el tiempo las especies presentes en disolución en un momento determinado.

En la figura 6.7 se puede observar la caracterización morfológica del compuesto $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ depositado en mica. Para depositarlo se disolvió el cluster en diclorometano, ya que en disolventes orgánicos no coordinantes el compuesto en principio se mantiene estable. En las imágenes se puede observar una distribución de nanopartículas en superficie las cuales presentan una altura media de 1.53 ± 0.3 nm la cual concuerda con la obtenida por difracción de rayos X para este compuesto. Una vez que hemos visto que es posible depositar y caracterizar el compuesto en superficie comprobamos que efectivamente el cluster no evoluciona en disolventes orgánicos no coordinantes. Para ello guardamos la disolución durante 7 días, tras lo cuales volvimos a depositar una gota en mica. En las imágenes se puede observar de nuevo una distribución de nanopartículas en superficie cuya altura media sigue siendo la misma que la del compuesto de partida, 1.52 ± 0.28 nm.

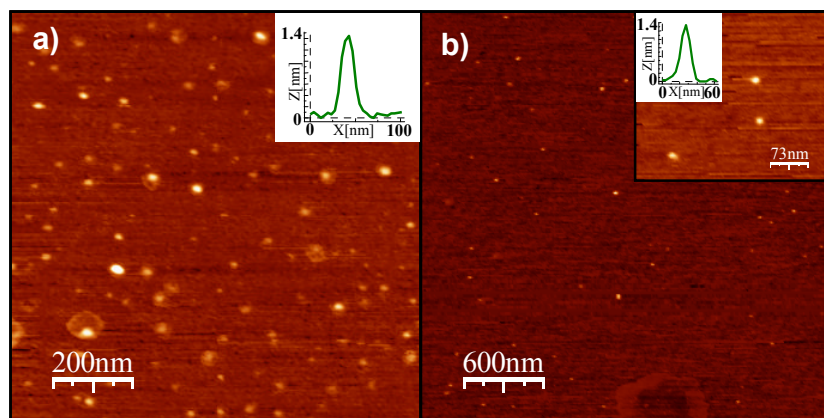


Figura 6.7 a) Topografía y altura del cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ depositado sobre mica b) Tras 7 días el compuesto tal y como se puede ver en las imágenes de AFM no evoluciona en disolventes orgánicos no coordinantes.

Con el fin de comprobar que podemos detectar cierta diferencia en el tamaño de los dos clusters caracterizamos en superficie el compuesto $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$. El resultado tal y como se observa en la figura 6.8 es nuevamente una distribución de nanopartículas en superficie. En esta ocasión los clusters depositados presentan una altura media de 1.68 ± 0.128 nm, mayor a la medida en las muestras de $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$. Es cierto que la altura aunque muy similar no coincide exactamente con la de los datos de difracción de rayos X. Esto suele ocurrir por dos motivos:

- i) La interacción del compuesto con la superficie hace que la altura se vea modificada, sobre todo en partículas discretas tan pequeñas
- ii) El fuerza de la punta ejercida durante la medida puede hacer que la molécula se deforme midiendo una altura ligeramente menor a la real (el mejor ejemplo de este efecto se observa en las medidas de ADN).

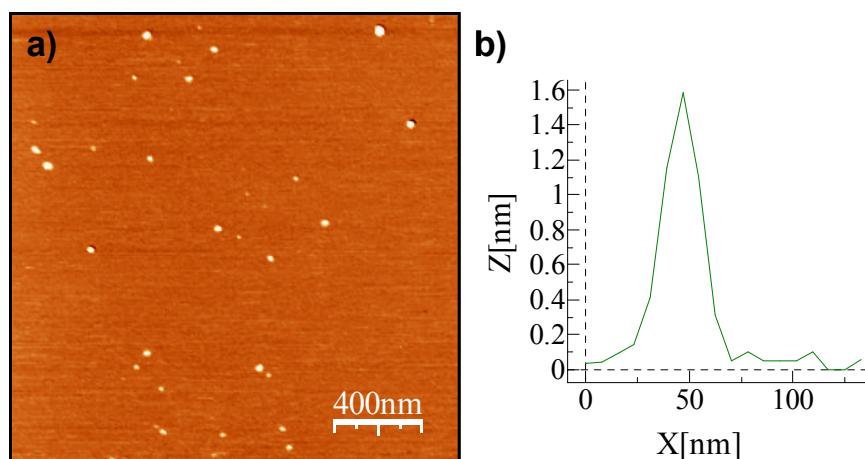


Figura 6.8 a) Topografía de $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ depositado sobre mica b) Altura de una de los clusters

Lo cierto es que todas las veces que se caracterizaron ambos clusters en superficie se observó una diferencia en su altura, lo que implica que efectivamente son dos compuestos diferentes. Esto resulta ser mucho más evidente si estudiamos la evolución del compuesto $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ en THF (disolvente orgánico coordinante).

En las imágenes de topografía del compuesto nada más disolverlo en THF no se observa en ningún caso la formación de nanopartículas en superficie, sino tan sólo una mezcla inhomogénea en forma de placas. Esto concuerda perfectamente con los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F obtenidos para el compuesto disuelto en disolventes orgánicos coordinantes, de los cuales se concluye que se produce una disociación del núcleo de la molécula. Sorprendentemente tras una semana si depositamos de nuevo una gota de la disolución, observaremos una distribución de nanopartículas en superficie cuya altura media es de 1.75 ± 0.42 nm, muy similar a la del cluster de 38 átomos de bismuto. Esto concuerda perfectamente con lo observado anteriormente por el grupo de Dikarev. El compuesto $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ se disocia en disolventes orgánicos coordinantes para dar lugar tras 7 días a la formación de un cluster de bismuto gigante. La deposición

y caracterización de la disolución a tiempos intermedios no aportó ningún dato de interés, a aparte de la formación de estructuras de forma poco definida en superficie.

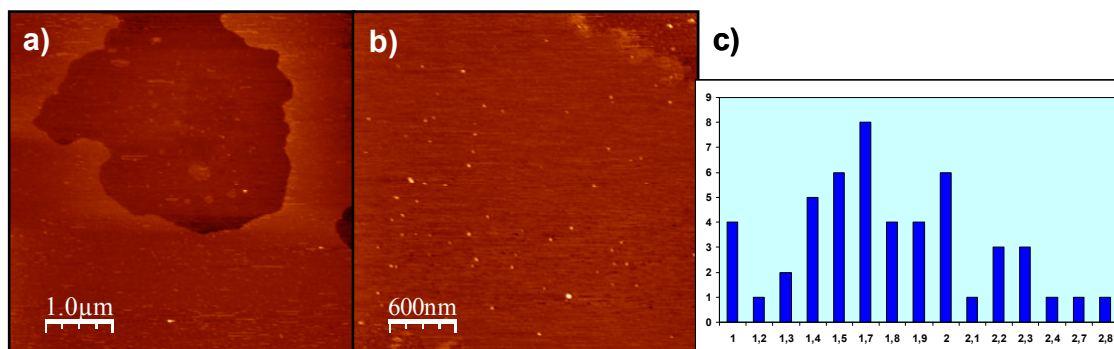


Figura 6.9 a) Imagen de topografía del cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ recién disuelto en THF b) tras 7 días de reposo se observa como la disolución ha evolucionado para dar lugar a la formación de pequeñas partículas cuya altura tal y como se observa en c) coincide con la del cluster $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$

Aparte del estudio de la evolución del compuesto decidimos comprobar el efecto de los ultrasonidos sobre las disoluciones de ambos clusters. En primer lugar se sonicó una disolución del compuesto $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ en diclorometano. El resultado obtenido no fue más que una distribución más homogénea de las partículas en superficie. El número de clusters depositados parecía ser mayor. Pero el resultado obtenido tras la sonicación del compuesto $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ bajo las mismas condiciones resultó ser cuanto menos sorprendente. Tras adsorber una gota de la disolución sonicada en mica se observó la formación de una gran cantidad de fibras cuya altura variaba entre los 2 y 10 nm (imagen). Aunque estos resultados también se obtenían si sonicábamos disoluciones del compuesto en THF, la densidad de fibras obtenidas en diclorometano resultaba ser mayor y además presentaban una forma mucho más definida.

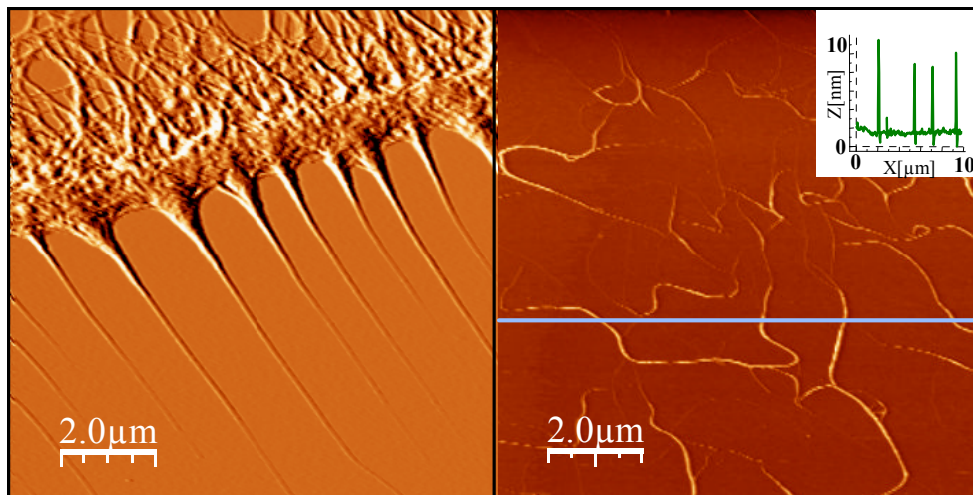


Figura 6.10 Imágenes de AFM y altura de las fibras obtenidas tras sonicar una disolución de $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ en diclorometano.

Aunque se intentó, no resultó posible caracterizar la estructura de las fibras depositadas en oro con XPS, ya que por diferentes motivos los picos característicos de bismuto no podían ser detectados. Probablemente debido al tratamiento con ultrasonidos se produzca la disociación del compuesto por rotura mecánica de sus enlaces y su posterior organización en forma de fibras. El estudio de las propiedades de estas fibras podría resultar interesante ya que diferentes investigaciones indican que los nanohilos de bismuto presentan propiedades eléctricas de gran interés [Dresselhaus 2003].

6.4 ESTUDIO CON AFM DE LA AGREGACIÓN EN PRESENCIA DE IONES METÁLICOS DE OLIGONUCLEÓTIDOS MODIFICADOS CON BIPIRIDINA.

El experimento que voy a comentar a continuación es el resultado de una colaboración directa con el grupo de Jens Müller. Nicole, la estudiante de Jens colaboró con nuestro grupo durante un mes con el objetivo de comprobar si una serie de oligonucleótidos que habían modificado con bipyridina, eran capaces de organizarse en

presencia de iones metálicos. Si esto fuese así supondría ser una nueva forma de obtener nanoestructuras organizadas en superficie basadas en ADN. Además, desde nuestro punto de vista estos oligonucleótidos eran interesantes debido a que podrían ser empleados para el ensamblaje de diferentes cadenas de polímeros de coordinación, lo que sería muy útil para la formación nanocircuitos.

La doble hélice del ADN natural está formada por cadenas complementarias que se mantienen unidas gracias a los enlaces de hidrógeno que se establecen entre las pares de bases de los nucleótidos. Durante estos últimos años, se han introducido dentro de la cadena un nuevo tipo de nucleósidos artificiales que permiten la inserción de iones metálicos a lo largo del eje helicoidal de la doble hélice. En este caso las pares de bases interaccionarían entre sí por medio de la coordinación con los iones metálicos [Watson 1953, Cléber 2007, He 2007]. Además de los nucleósidos artificiales sintetizados para formar este tipo de estructuras basadas en ADN [Tanaka 2006, Müller 2006] existen nucleótidos naturales, como la timina o el uracilo, que son capaces de formar pares de bases unidas entre sí por medio de iones metálicos [Ono 2004, Miyake 2006]. Uno de los motivos para sintetizar y caracterizar cadenas de M-ADN radica como ya vimos en su posible aplicación como hilo molecular [Aich 1999, Stewart 2003] .

Para formar nanocircuitos es necesario conectar varias cadenas del nanohilo en cuestión. Por tanto es necesario que existan en la cadena bloques de

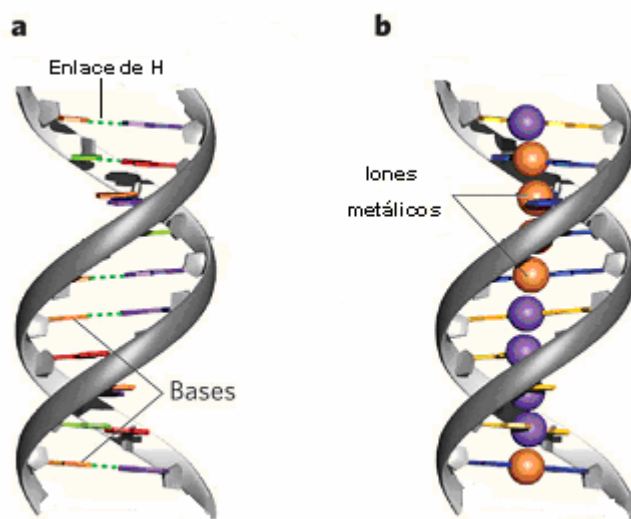


Figura 6.11. Estructura del ADN a) Estructura propuesta para el M-ADN b)

construcción que sean capaces de coordinarse con iones metálicos. En este sentido, el grupo de Jens Müller consideró que esto se podría lograr si se unían ligandos bi o tridentados a la terminación 5' o 3' de un oligonucleótido artificial. Así se obtendrían cadenas individuales con grupos terminales que sólo serían capaces de interaccionar en presencia de los iones metálicos apropiados. Para comprobar la aplicación práctica de esta idea sintetizaron un nucleósido artificial basado en el ligando 2,2'-bipiridina, el cual era incorporado a la terminación 5' de una secuencia de ADN palindrómico (aquel en el que se produce el plegamiento o apareamiento de una hélice consigo misma) formado por nucleótidos naturales. Una vez sintetizado el sistema, se quería estudiar si en presencia de iones metálicos estos oligonucleótidos eran capaces de formar nanoestructuras organizadas en superficie. Es aquí donde entraba nuestro grupo, ya que les ayudaríamos a desarrollar un método para la deposición y caracterización morfológica del compuesto en superficie.

Teniendo en cuenta que las nanoestructuras se ensamblarían sólo en la presencia de iones de metales de transición, se incorporó el nucleósido 5-metil-2,2'-bipiridina (que denominaremos como X) a la terminación 5' del dodecámero Dickerson-Drew d(CGCGAATTCGCG) 7', formándose d(XCGCGAATTCGCG) 7 ver tabla 7.12b. Se seleccionó esta secuencia palindrómica debido a que se sabe que forma una doble hélice estable [Wing 1980, Tereshko 1999].

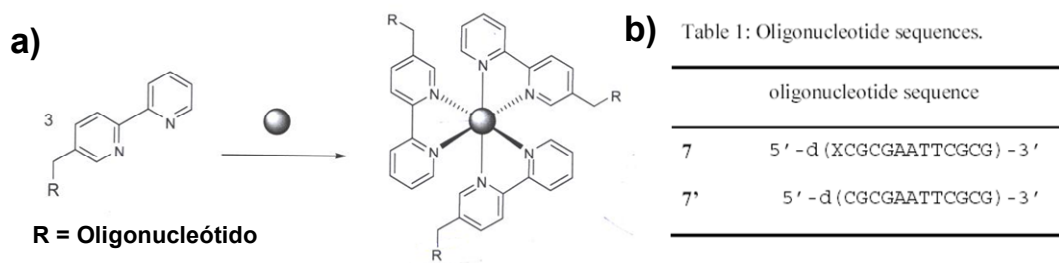


Figura 6.12 Esquema de la síntesis del oligonucleótido modificado a) y secuencia de los oligonucleótidos empleados b)

Utilizando la bipiridina como un ligando quelato, debería ser posible la formación de nanoestructuras de los oligómeros modificados en presencia de iones coordinantes como es por ejemplo, el hierro (II) (ver esquema 6.13).

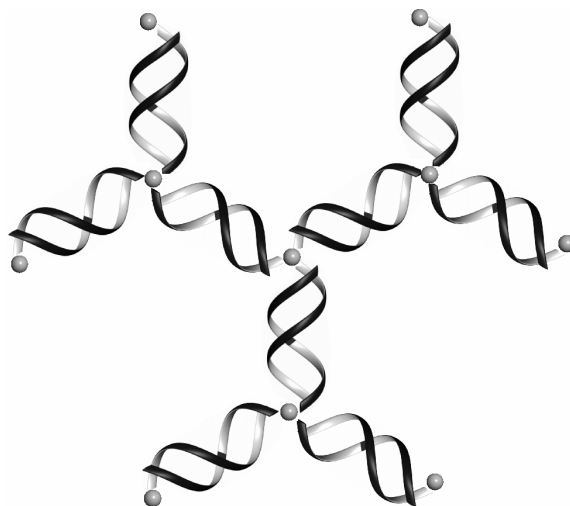


Figura 6.13 Representación de una estructura de ADN en la que los diferentes oligonucleótidos se encuentran unidos por medio de iones metálicos.

Con ayuda del AFM comprobamos si la obtención de este tipo de organizaciones de ADN era posible. Hay que tener en cuenta que como la resolución lateral del AFM viene restringida por el radio de la punta (que es de unos 20 nm.), no podrá visualizarse el dodecámero aislado. Sin embargo no habrá ningún problema para caracterizar organizaciones del compuesto de mayor tamaño.

En primer lugar depositamos sobre grafito una gota de las disoluciones del oligómero en las que se había añadido el hierro (II). En este caso se observó la formación de estructuras de tipo laberínticas las cuales están formadas muy probablemente por varios oligómeros que se entrecruzan entre sí gracias a la presencia del ión metálico. Para comprobar que esto era así realizamos dos experimentos distintos. En el primero de ellos depositamos sobre grafito disoluciones del oligómero a la que no se les había añadido hierro (II). En el segundo depositamos disoluciones del oligómero sin modificar a las que se les había añadido el ión metálico.

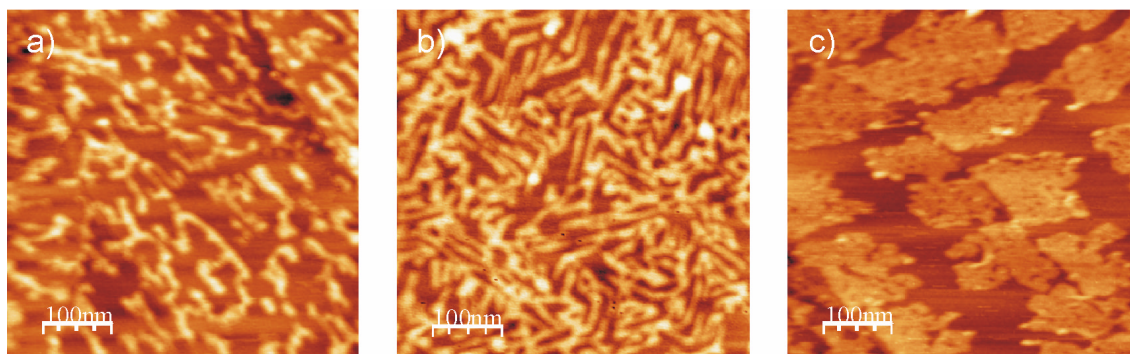


Figura 6.14 Imágenes de AFM del oligonucleótido modificado cuando es depositado en grafito a) en ausencia de Fe(II) b) en presencia de Fe (II) c) imágenes del experimento de control en el que se depositó el oligonucleótido sin modificar en presencia de Fe(II). Se observa únicamente en superficie la presencia de las sales del tampón

En el primero de los casos se observó la formación de hebras que no eran capaces de estructurarse y en el segundo simplemente se observó en superficie las sales presentes en el tampón utilizado para preparar las disoluciones del compuesto. Por otro lado si bajamos mucho la concentración de la disolución de oligonucleótido modificado en presencia de hierro (II) y la depositamos de nuevo sobre grafito se observará la formación de estructuras en forma de celda. La disminución de la concentración permite ver de forma más clara que la interacción de los grupos bipyridina con el ión metálico posibilita que los oligonucleótidos modificados se organicen en disolución.

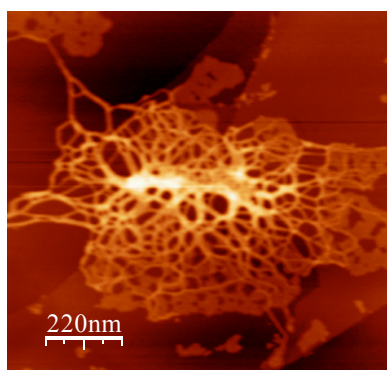


Figura 6.15 Topografía del compuesto cuando se deposita sobre grafito una gota de una disolución muy diluida del oligonucleótido modificado en presencia de Fe(II)

En la figura 6.16 se puede observar las imágenes de AFM de las muestras del oligonucleótido modificado con bipyridina depositado sobre mica antes y después de añadir el hierro (II) a la disolución. Como era de esperar en ausencia de hierro no observamos la presencia de ADN (imagen 6.16 a). Sin embargo, cuando añadimos el ión metálico a la disolución y depositamos una gota en mica se obtiene una topografía de la muestra muy distinta. En este caso, los oligonucleótidos se agregan para formar estructuras de gran tamaño (imagen 6.16 b). Es interesante el hecho de que en las imágenes se puedan ver dos tipos de organizaciones, placas y discos. Un estudio detallado de las placas indica que su estructura interna está formada por agregaciones de oligonucleótido que presentan una altura de entre 0.6 y 0.9 nm. A pesar de ser un altura menor a la que debería presentar el ADN (lo que es debido a los efectos de la punta durante la medida), concuerda con los valores que normalmente se pueden medir en el ADN depositado sobre mica (0.7 ± 0.2 nm) [Moreno-Herrero 2003b].

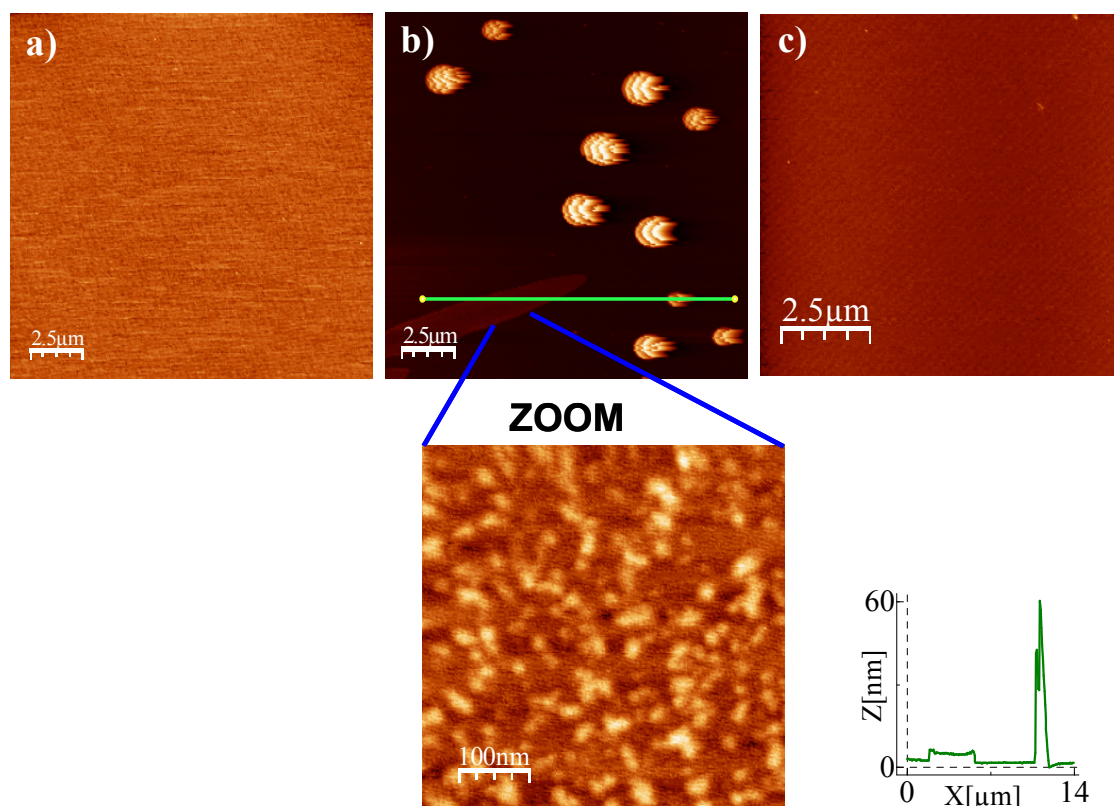


Figura 6.16 Topografía del oligonucleótido modificado depositado sobre mica a) en ausencia de Fe (II) y b) en presencia de Fe (II) c) Deposición sobre mica del oligonucleótido sin modificar en presencia de Fe(II)

El segundo tipo de estructuras encontradas en mica son organizaciones del compuesto de tipo tridimensional. Se tratan de agregados del oligonucleótido que tienen forma de discos los cuales presentan una altura mayor a los 60 nm. Estas estructuras se pueden describir como la formación de una red del compuesto que se extiende a lo largo de las tres dimensiones.

Para asegurarnos de que en ambos casos la formación de estas estructuras se debe a la coordinación de los grupos bipyridina con los iones hierro (II) y no es simplemente resultado de la presencia del ión metálico en la disolución, se realizaron diferentes experimentos con el oligonucleótido sin modificar. Como se puede observar

en la figura 6.16c, la topografía de las muestras preparadas por deposición de una gota del oligonucleótido sin modificar en presencia de hierro (II) es la misma que la que observamos para las muestras que preparamos del oligonucleótido en ausencia de hierro (II), descartándose así que se pueda producir una interacción entre el ácido nucleico y el metal. Por tanto, la formación de las estructuras observadas se puede explicar por el entrecruzamiento de los oligonucleótidos mediado por el hierro (II).

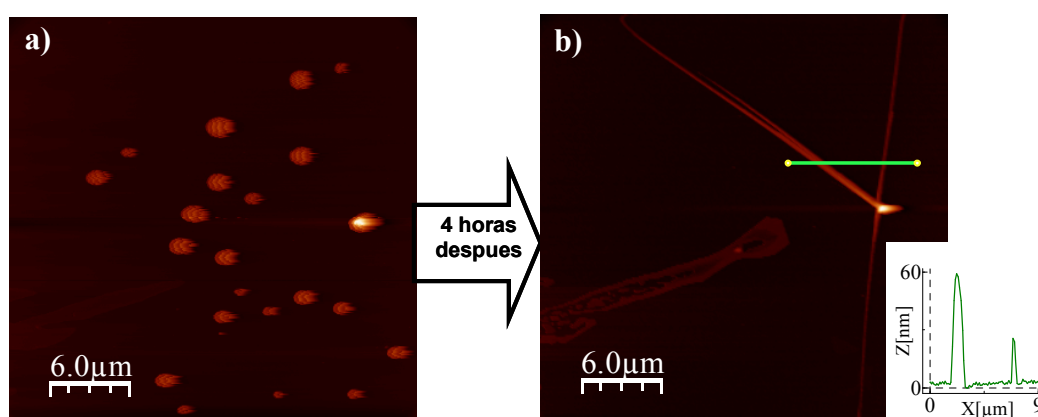


Figura 6.17 Las estructuras en forma de discos que se observan en mica evolucionan en superficie para formar largas fibras unidimensionales

Por otro lado, fue sorprendente observar como las estructuras en forma de disco evolucionaban con el tiempo hasta formar fibras que llegaban a tener longitudes de varias micras (ver figura 7.17). Hasta nuestro conocimiento este comportamiento no se ha observado nunca para el ADN. En un intento de entender este fenómeno se realizaron diversos experimentos. En el primero de ellos lo que hicimos fue preparar dos muestras depositando un pequeño volumen en mica de una disolución del oligómero con hierro(II). Una de las muestras se guardó bajo Argón, mientras que la otra se midió inmediatamente. Este experimento nos sirvió para establecer que el cambio estructural comienza sólo cuando la muestra está al aire. Me explico. Cuando comenzamos a medir la muestra que había sido guardada bajo la atmósfera de argón durante 17 horas,

podimos observar que las estructuras presentes en superficie presentaban una morfología en forma de discos. No habían evolucionado. Sin embargo al poco de estar al aire pudimos ver como los discos evolucionaban para dar fibras, pudiéndose tomar imágenes detalladas de la evolución de uno de los discos tal y como se puede ver en la figura 6.18. En este proceso en primer lugar el disco se contrae, tras lo cual comienza a aparecer un aura alrededor del disco como si expandiera. A continuación se libera un núcleo a partir del cual se produce el crecimiento de las fibras.

Consideramos dos posibles explicaciones para estas observaciones:

- i) Los cambios vienen producidos por la oxidación del hierro (II) a hierro (III).
- ii) Los cambios pueden producirse como consecuencia de la presencia de agua.

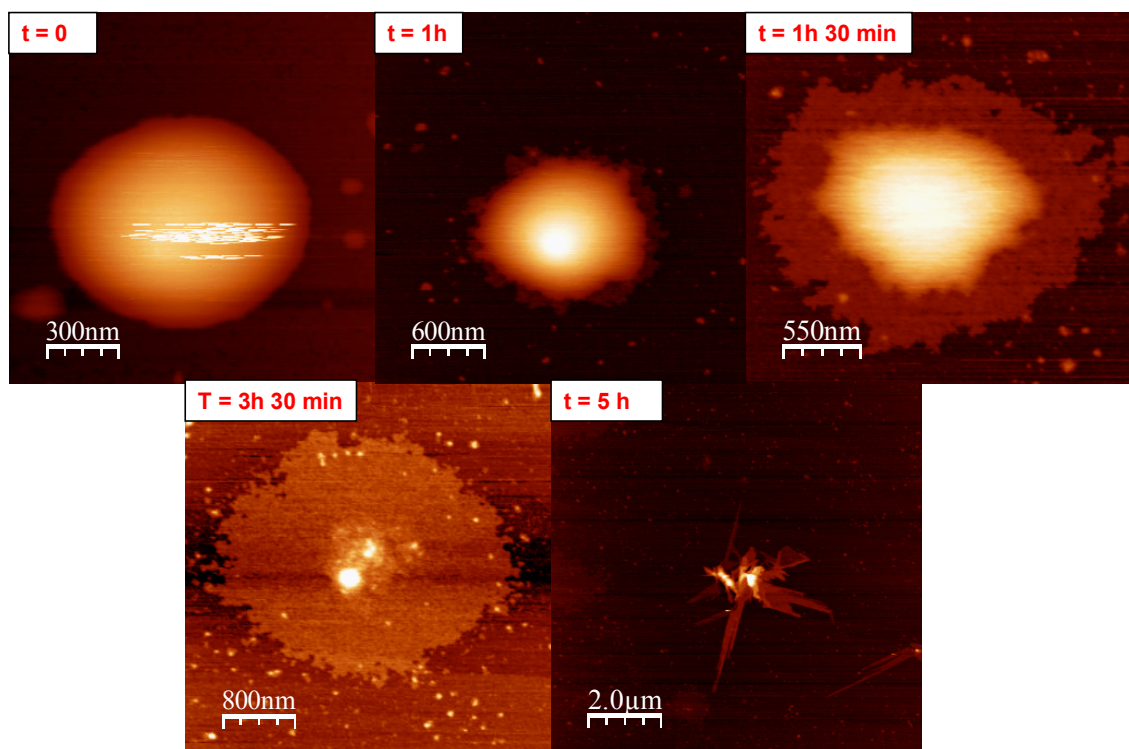


Figura 6.18 Detalle de la evolución en superficie con el tiempo de uno de los discos

Para comprobar esto, lo primero que hicimos fue ver que ocurría si en lugar de añadir hierro (II) a las disoluciones del oligonucleótido modificado, añadíamos hierro (III). En este caso se observó evolución de las muestras pero únicamente se produjo la formación de placas. No se observaron ni discos ni evolución a fibras, sólo placas. Esto parecía indicar que las placas observadas en las muestras estaban formadas por la coordinación del oligonucleótido modificado con hierro (III). El compuesto de hierro (II) (FeSO_4) añadido se encontraría por tanto parcialmente oxidado y es por esto que observábamos la formación de una mezcla de placas y discos. Hasta aquí se explica la formación de las placas pero no la formación de los discos. Lo único que sabíamos es que entre las dos posibilidades que habíamos barajado para explicar los fenómenos observados, la balanza se inclinaba claramente a que la evolución de los discos era debida a la presencia de agua.

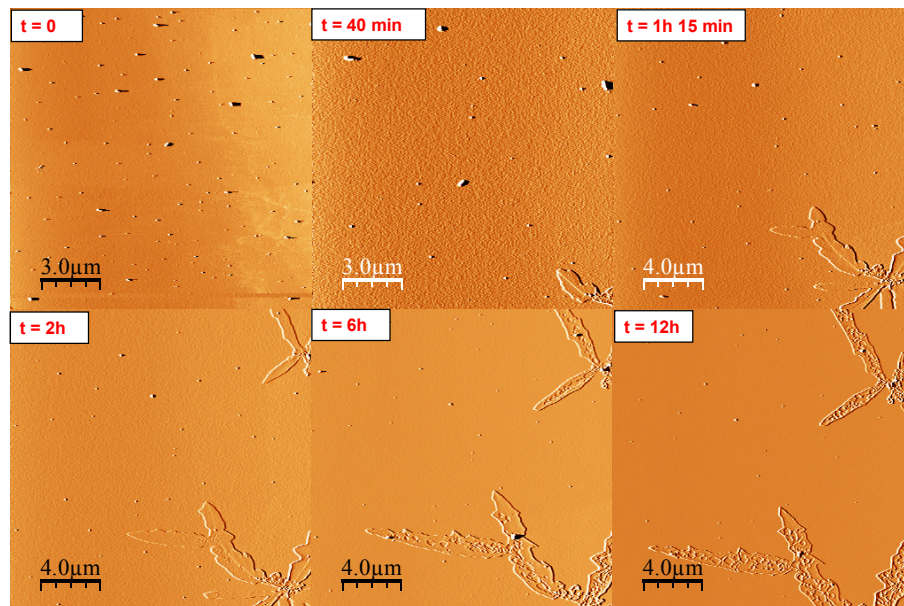


Figura 6.19 Evolución del oligonucleótido en presencia de Fe (III) en superficie.

Por tanto decidimos comprobar esto preparando una muestra del oligonucleótido modificado en presencia de hierro (II) y guardándolo en presencia de un agente desecante que evitaría la presencia de agua ambiental. Sorprendentemente tras mantener un día la muestra bajo una atmósfera sin agua, no se observó la formación de estructura alguna. Si esta misma muestra la dejábamos al aire durante dos días y la volvíamos a medir podíamos ver la formación de estructuras en superficie muchas de ellas en forma de fibras. En este caso la longitud de las fibras era menor ya que habíamos eliminado mucha agua de la superficie.

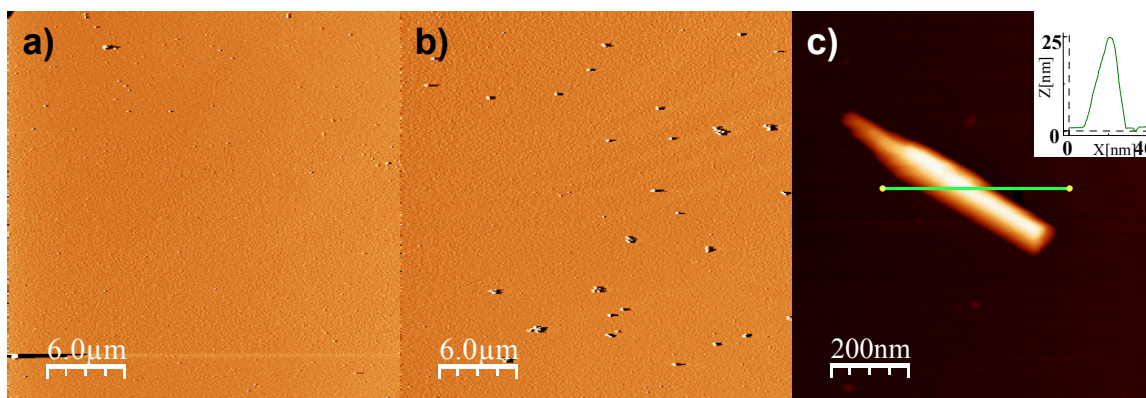


Figura 6.20 Las imágenes de topografía de las muestras de oligonucleótido en presencia de Fe(II) que han sido guardadas en un desecador no se observa la formación de nanoestructuras en superficie b) sin embargo tras mantener la muestra al aire se observa la formación de pequeñas fibras c) Detalle de una de las fibras observadas en b)

Por tanto podemos decir que la evolución de las estructuras tridimensionales observadas son debidas a la presencia de agua ambiental, que probablemente cambie la forma en la que se coordina el oligonucleótido modificado con bipyridina con el hierro (II) haciendo que se produzca los cambios morfológicos observados.

6.5 RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se muestran como se han desarrollado nuevos métodos para la adsorción en superficie de una serie de nanoestructuras que debido a sus propiedades pueden tener interesantes aplicaciones nanotecnológicas.

En primer lugar y debido a sus propiedades magnéticas, la proteína encargada de almacenar el hierro en los seres vivos, podría ser utilizada como dispositivos de almacenamiento de datos. Sin embargo los procedimientos desarrollados hasta el momento para su deposición en superficie resultaban ser demasiado complicados. En nuestro caso proponemos un sencillo método para la deposición de ferritina sobre oro modificado con SPDP basado en la reacción de la cobertura proteica con este tiol.

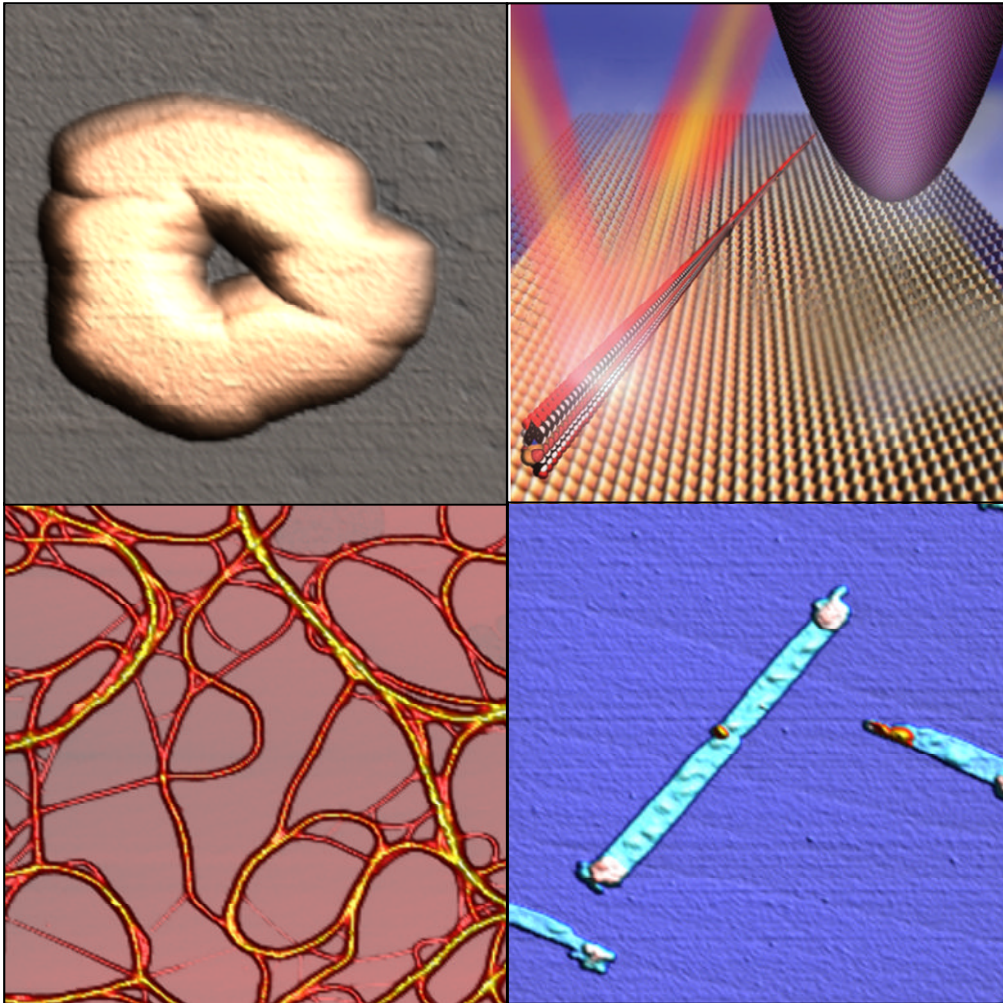
En segundo lugar, como hemos visto los compuestos de bismuto debido a su baja toxicidad y propiedades podrán tener interesantes aplicaciones como nuevos nanomateriales. Sin embargo existen problemas para controlar el tamaño de estos compuestos en superficie. En colaboración con el grupo de Dikarev hemos demostrado como mediante la evolución en disolvente orgánicos coordinantes, es posible depositar en superficie de manera homogénea los clusters de bismuto $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ y $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$.

En tercer lugar hemos estudiado como un oligonucleótido modificado con grupos bipyridina es capaz en presencia de iones metálicos, de agregarse en disolución. La deposición en grafito de disoluciones del oligonucleótido modificado en presencia de Fe(II) da lugar a la formación en superficie de nanoestructuras basadas en ADN. Si en lugar de en grafito se deposita en mica, se observarán dos tipos de estructuras distintas: una serie de placas cuya formación es debida a la presencia de Fe(III) en la disolución y una serie de discos que evolucionan con el tiempo en superficie. Esta evolución es debida a la presencia de agua y da lugar a la formación de largas estructuras

unidimensionales. Este comportamiento es la primera vez que se observa en nanoestructuras basadas en ADN.

Capítulo 7

Conclusiones



Conclusiones

En vista de los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis pensamos que hemos abierto una puerta a la aplicación de los polímeros de coordinación y MMX unidimensionales como hilos moleculares. Consideramos además que los experimentos realizados en esta tesis son pioneros por muchos aspectos:

- ✓ Se han conseguido desarrollar dos métodos efectivos y adecuados para la deposición de nanoestructuras basadas en polímeros de coordinación en superficie.
- ✓ El primero de los métodos desarrollados basado en la ruptura mecánica de los enlaces de coordinación más débiles presente en la estructura del compuesto solvatado, da lugar a un proceso termodinámico de reversibilidad que permite la preparación de muestras homogéneas con una elevada densidad de fibras del polímero en superficie.
- ✓ Mediante técnicas espectroscópicas se ha comprobado que la composición química de las nanoestructuras depositadas es la misma que la del compuesto de partida. A pesar de esto, debido a las condiciones requeridas para llevar a cabo las medidas de conducción, el método de deposición desde disolución no permite realizar la caracterización eléctrica de las fibras depositadas.
- ✓ Por otro lado, se ha demostrado como es posible realizar la caracterización eléctrica de nanoestructuras de polímeros de coordinación unidimensionales depositadas en superficie mediante la sublimación directa de estos compuestos.

- ✓ Aunque era de esperar que presentaran un comportamiento metálico, los polímeros adsorbidos sobre un sustrato son semiconductores y su transporte se encuentra dentro del régimen de Anderson.
- ✓ Estudios teóricos indican que el comportamiento eléctrico observado puede ser debido a distorsiones o vacantes estructurales inducidas por la deposición del compuesto en superficie.
- ✓ Se han desarrollado nuevos métodos para la deposición de otras nanoestructuras con interesantes propiedades, que permitirán el estudio de sus posibles aplicaciones nanotecnológicas.

APÉNDICE

APENDICE A : PREPARACIÓN DE MUESTRAS

A.1 Preparación de muestras de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$. (capítulo 3).

Se pesan 3 mg de cristales del polímero MMX $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ y se añade 1 ml de etanol (99% pureza), formándose una disolución de color marrón. Estas disoluciones fueron sonicadas en un baño de ultrasonidos a 680 watt (40 KHz) durante un tiempo de 2 horas (temperatura durante el proceso de sonicación = 30 °C). Transcurridas las 2 horas de sonicación, se diluye la solución madre hasta alcanzar una concentración de $3 \cdot 10^{-6}$ mg/mL. De esta última disolución se depositan 10 μL a diferentes tiempos (1h, 24h, 19 días, 43 días y 53 días) sobre mica recién exfoliada, dejando secar al aire la gota depositada para permitir la evaporación del disolvente (figura A1).

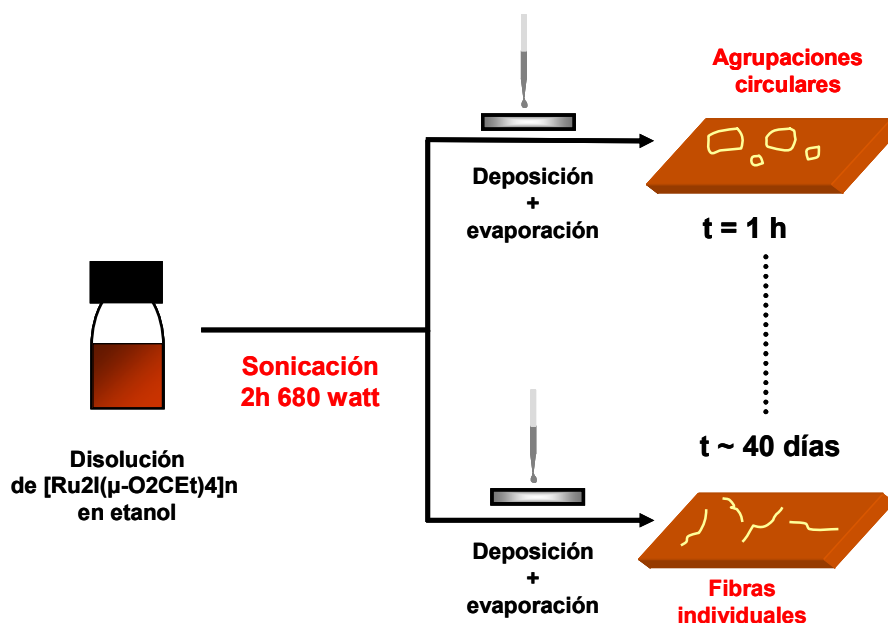


Figura A.1. Esquema seguido para realizar la deposición sobre mica de una disolución en etanol de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ previamente sonicada.

Para el estudio del efecto de la temperatura en las disoluciones sonicadas, al igual que en el caso anterior se sonicaron durante 2h disoluciones del polímero en etanol (3 g/L) y se diluyeron hasta una concentración de $3 \cdot 10^{-6}$ mg/mL. 100 μ L de la disolución recién sonicada fueron calentados durante 1h a 90°C en una ampolla de cristal convenientemente sellada. Una vez que la ampolla se enfriaba hasta alcanzar temperatura ambiente se abría y se depositaban 10 μ L de la disolución sobre mica. Tras dejar reposar dos horas la disolución sonicada y calentada se volvió a repetir el proceso de deposición.

Paralelamente, se agitaron durante dos horas disoluciones con una concentración de 3 mg/mL del polímero en etanol, se diluyeron hasta alcanzar una concentración de $3 \cdot 10^{-6}$ mg/mL y se depositaron al igual que en el caso anterior sobre mica recién exfoliada a diferentes tiempos desde la agitación de la disolución (figura 2). La principal diferencia con el procedimiento anterior es la ausencia de tratamiento con ultrasonidos.

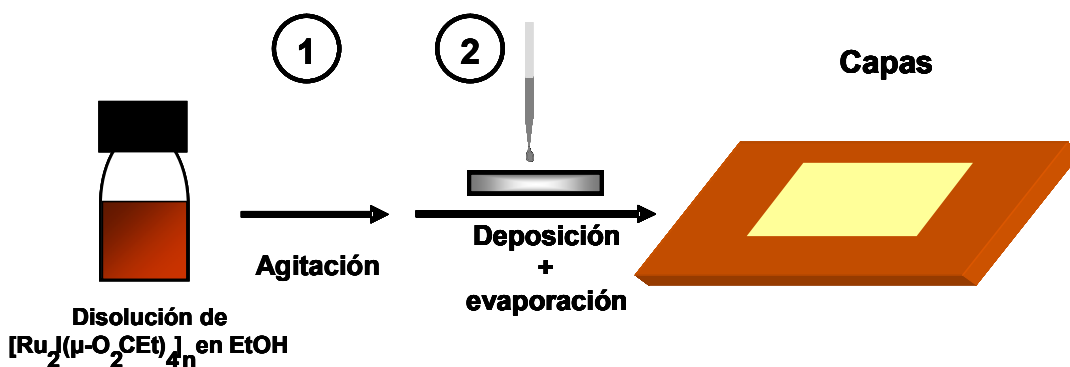


Figura A.2. Esquema de la deposición en mica de una disolución de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CET})_4]_n$ sin sonicar

Para el estudio de la estabilidad térmica del compuesto en superficie se calentaron las muestras preparadas con el procedimiento anterior a una temperatura de

80 °C durante 1 hora. Tras esto, se dejaron enfriar las superficies hasta alcanzar temperatura ambiente.

A.2 Preparación de muestras de $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ (capítulo 3).

Los polímeros de coordinación $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ fueron triturados en un mortero de ágata y depositados en el dosificador del sistema en el que se realizó vacío (figura 11) hasta alcanzar una presión de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. A esta presión los compuestos fueron calentados a una temperatura de 423 K y 403 K respectivamente, produciéndose su sublimación. Los fragmentos sublimados se depositaron en HOPG y mica previamente exfoliados, que se encontraban a diferentes temperaturas (295 K y 393 K). Tras enfriar los sustratos hasta alcanzar la temperatura ambiente, las muestras fueron estudiadas mediante AFM.

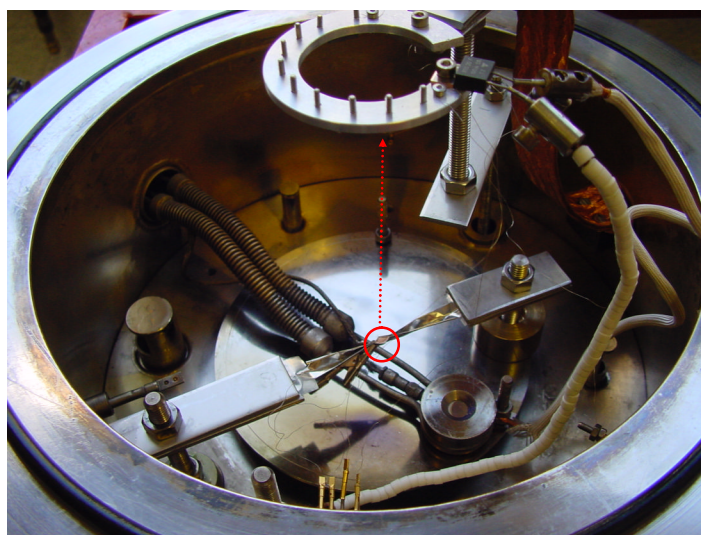


Figura A.3 Sistema de vacío empleado para realizar el experimento de sublimación.

A.3 Preparación de muestras $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ (capítulo 4).

Método a: Se preparó una suspensión de 1 mg del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ en 1 mL de agua: SDS (dodecil sulfato de sodio) al 0.01 %. Esta suspensión fue sonicada (680 w, 40 kHz) durante 3h a 30°C. Tras este tratamiento se obtuvo una disolución del compuesto de color amarillo que se diluyó hasta alcanzar una concentración de 10^{-3} mg/mL. 20 μL y 40 μL de la disolución sonicada y diluida se depositaron sobre mica previamente modificada con polilisina y sobre oro respectivamente. Tras esperar dos minutos en el caso de la mica y 30 minutos en el caso del oro, las muestras se lavaron con agua y se secaron con Argón. Del mismo modo, se depositaron 40 μL sobre grafito de la disolución diluida esta vez a una concentración de 10^{-10} mg/mL. Tras esperar 15 minutos las muestras se lavaron con agua y se secaron con Argón.

Método b: Se trató 1 mg del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ con 1 mL de una disolución de NaOH 0.01 M con el fin de desprotonar el compuesto. La disolución preparada se sonicó durante 30 minutos (680 W, 40 kHz) a 27°C. Se obtuvo de nuevo una disolución amarilla que se diluyó hasta alcanzarse una concentración de 10^{-8} mg/mL y se depositaron 20 μL y 40 μL de dicha disolución sobre mica y HOPG respectivamente. Tras 2 min en el caso de la mica y 15 minutos en el caso del grafito, los substratos se lavaron con agua y se secaron con argón. De manera similar 40 μL de la disolución madre con una concentración de 10^{-6} mg/mL se depositaron sobre oro. Transcurridos 30 minutos las muestras se lavaron con agua y se secaron con Argón.

A.4 Preparación de muestras $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ (capítulo 5).

Adsorción sobre mica de haces de fibras de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$: Se sonicó (544 w 32 khz) una disolución de 1 mg de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en 1 mL de THF durante 1h a 30 °C. La disolución resultante se diluyó hasta obtener una concentración de 10^{-15} g/L de la que se depositaron 10 μL sobre una superficie de mica recién exfoliada. Tras el reposo de

la disolución diluida durante 24 h se volvieron a depositar de nuevo 10 μL sobre mica. La muestra se dejó al aire hasta la completa evaporación del disolvente.

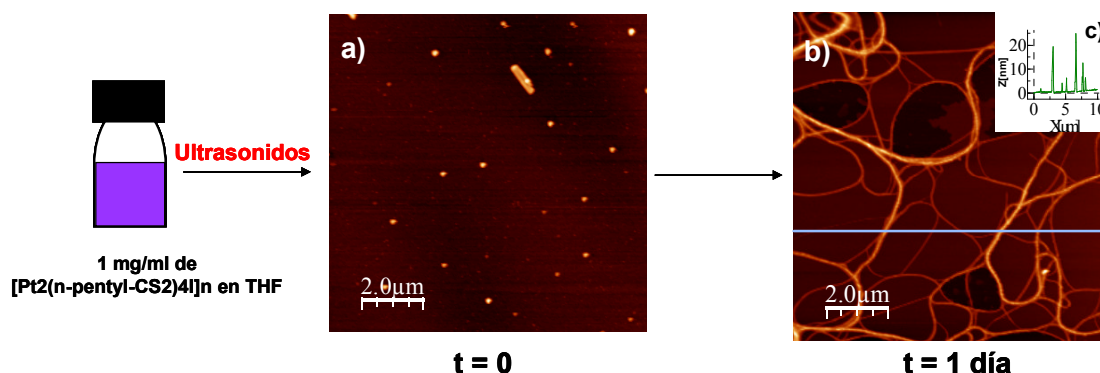


Figura A.4 Esquema del método de deposición de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en mica a) Topografía de la muestra a $t=0$ y b) $t=1$ día c) Altura de las fibras depositadas

Adsorción sobre mica de nanocristales de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$: Se sonicó (272 w 16 kHz) una disolución de 1 mg de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en 1 mL de una mezcla 1:1 de hexano tolueno durante 15 minutos a 30 $^{\circ}\text{C}$. La disolución resultante se diluyó a una concentración de 0.1 g/L. Se depositaron 10 μL de la disolución diluida sobre mica recién exfoliada a diferentes tiempos de reposo ($t=0$ y $t=24\text{h}$). La muestra se dejó al aire hasta la completa evaporación del disolvente.

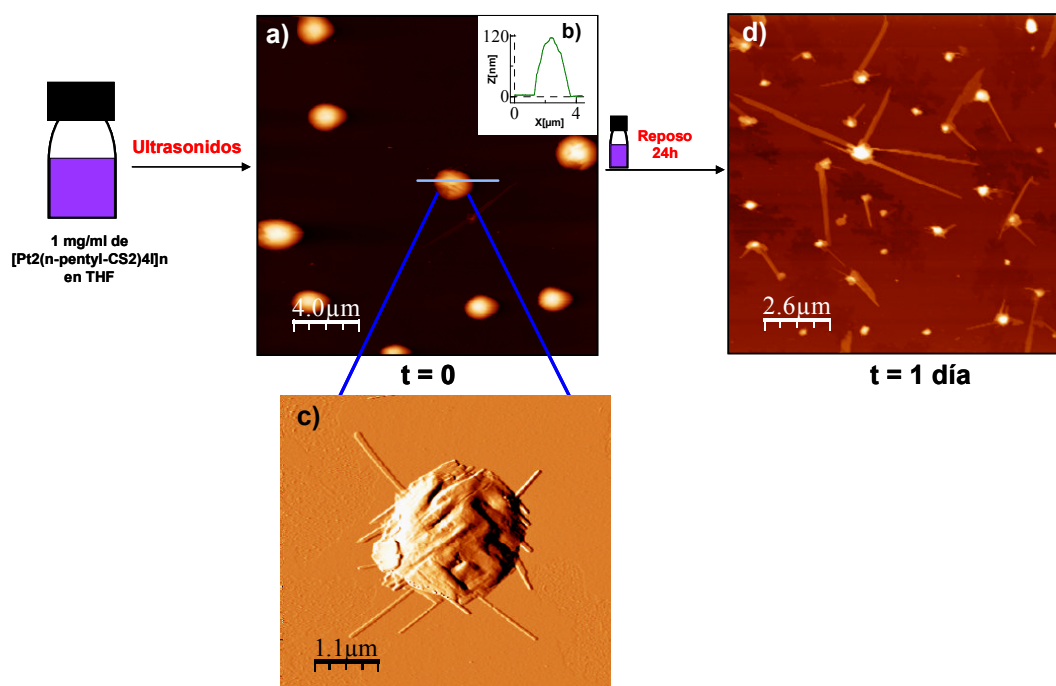


Figura A.5 Esquema en que se muestra el procedimiento seguido para la adsorción de nanocristales de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre mica. En las imágenes de AFM se puede observar la evolución de los nanocristales en la disolución sonificada. a) En las imágenes adquiridas a $t=0$ se observa la formación en disolución de estructuras de forma poco definida. b) Perfil de altura a lo largo de la línea azul dibujada en la imagen a). c) Detalle de una de las estructuras observadas en a). d) Si se deposita en mica una gota de la disolución transcurridas 24 h desde su sonicación se podrá observar la formación de nanocristales.

A.5 Preparación de muestras $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ (capítulo 5).

Deposición de haces de fibras: El polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ fue depositado en el dosificador del sistema en el que se realizó vacío hasta alcanzar una presión de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. A esta presión el compuesto fue calentado durante 7 minutos a una temperatura de 433 K produciéndose su sublimación. Los fragmentos sublimados se depositaron en HOPG, mica y SiO_2 , que se encontraban a temperatura ambiente.

Deposición de nanocristales de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$: El polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ fue depositado en el dosificador del sistema en el que se realizó vacío hasta alcanzarse una presión de 10^{-7} mbar. A esta presión el compuesto fue calentado durante 30 minutos a

433 K produciéndose su sublimación. Los fragmentos sublimados se depositaron en mica mantenida a una temperatura de 373 K.

A.6 Preparación de muestras de ferritina.

Modificación de superficies de oro con SPDP (n-succinimidil-3-(2-piridilditio)propionato): Se sumergieron durante 5 minutos superficies de oro limpias en una disolución 10 mM de SPDP en etanol. Tras esto los substratos se lavaron con metanol y se secaron con Argón.

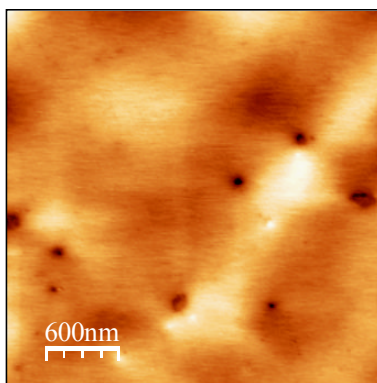


Figura A.6 Imagen de una superficie de oro modificada con SPDP

Adsorción de ferritina sobre superficies de oro modificadas con SPDP: Se sumergieron superficies de oro modificadas con SPDP en una disolución de ferritina que presentaba una concentración de 1 mg/mL tras lo cual se lavaron con agua y se secaron con Argón. Los substratos de Oro-SPDP se mantuvieron sumergidos durante diferentes tiempos observándose en las muestras incubadas durante 3h una elevada densidad de moléculas de ferritina en superficie mientras que en las muestras incubadas durante 1 hora la densidad era menor.

Adsorción de ferritina modificada con SPDP: Se sumergió durante 3 horas una superficie de oro en una disolución de 1 mg/mL de ferritina modificada con SPDP. Tras esto las muestras se lavaron con agua y se secaron con Argón.

Adsorción de ferritina sobre oro no modificado: Se sumergieron durante diferentes tiempos de incubación (1 h y 3h) superficies de oro en una disolución de ferritina con una concentración de 1 mg/mL.

A.7 Deposición de los clusters $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ y $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ en superficie.

Preparación de muestras de $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$: Se prepara una disolución de $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ añadiendo a 2 mg del compuesto 2 mL de diclorometano. La mezcla se agita durante 1 hora hasta obtenerse una disolución de color blanco. La disolución madre se diluye hasta una concentración de 10^{-13} mg/mL y se depositan 10 μL sobre mica. La muestra se deja al aire hasta que el disolvente se evapore totalmente. Tras dejar reposar la disolución durante 7 días se vuelven a depositar 10 μL sobre mica.

Para el estudio de la evolución del cluster en disolventes orgánicos coordinantes se añadió 1 mg de $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ en 1 mL de THF. La disolución se agitó durante 1 hora tras lo cual se diluyó hasta una concentración de 10^{-15} mg/mL. Se depositaron 10 μL de la disolución diluida sobre mica a diferentes tiempos de reposo (nada más ser agitada y tras 7 días desde la agitación de la disolución).

Preparación de muestras de $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$: Se añadieron 2 mL a 2 mg de $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ obteniéndose una disolución con una concentración de 1 mg/mL que se agitó durante 1 hora. Tras la agitación la disolución se diluye hasta una concentración de 10^{-10} mg/mL de la que se depositan 10 μL sobre mica. La muestra se deja al aire hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente.

Por otro lado las disoluciones diluidas (10^{-10} mg/mL) fueron sonicadas durante 1h (680 watt 40 KHz). Tras el tratamiento con ultrasonidos se depositaron 10 μ L en mica y se esperó hasta que el disolvente se evaporara.

A.8 Preparación de muestras de oligonucleótidos modificados con bipyridina.

Se prepararon en primer lugar disoluciones que contenían una concentración 1 μ M del oligonucleótido modificado, 150 mM de NaClO_4 , 5 mM de MOPS (pH 6.8) y 0.33 μ M de FeSO_4 (o FeCl_3 si se quiere estudiar la coordinación en presencia de Fe^{+3}). Las mezclas obtenidas se calientan a 70 °C y se mantienen a esta temperatura durante 2 horas, para después enfriarlas progresivamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Tras esto se mezcla una gota de la con agua y una disolución de MgCl_2 hasta obtener una concentración de 0.17 μ M y se deposita sobre mica durante 10 minutos. Tras esto la muestra se lavaba con agua y se secaba con Argón.

Para las muestras preparadas sobre grafito no se empleaba MgCl_2 durante la deposición por lo que la concentración de la disolución depositada era de 0.2 μ M y 0.06 μ M en el caso de las muestras muy diluidas. Las muestras eran incubadas durante unos 10 minutos, tras lo cual se lavaban con agua y se secaban con argón. Para la preparación de las muestras en ausencia del ión metálico simplemente no se añadía FeSO_4 a las disoluciones.

Para la comprobación del efecto del oxígeno se guardaron durante 17 horas bajo atmósfera de argón, muestras en las que se había depositado el oligonucleótido modificado siguiendo el procedimiento anterior. De la misma manera y para la comprobación del efecto del agua, se guardaron muestras del compuesto depositado en mica durante 24 horas en presencia de agentes desecantes (CaCl_2).

A.9 Preparación de los substratos

Para poder obtener resultados reproducibles se han utilizado substratos muy planos con funcionalidad química precisamente controlada y preparados justo antes de la deposición. Se han empleado cuatro tipos diferentes de superficies comercialmente disponibles: Mica Moscovita (adquirido comercialmente en E.M.S), Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG) (adquirido comercialmente en NTI-Europe), superficies de oro (adquiridas comercialmente en Arrandee) y SiO₂. En el caso de la mica y el HOPG ambos superficies se exfolian con cinta adhesiva antes de llevar a cabo la deposición del compuesto. El oro se limpia sumergiendo las superficies durante 10 minutos en una mezcla 3:1 de H₂SO₄:H₂O₂ tras lo cual se lavan con 5 mL de agua y se sonicen (680 w 40 kHz) durante 5 minutos también en agua. Una vez sonicadas las superficies se secan con argón y se flamean durante 5 minutos.

En el caso de óxido de silicio utilizando un lápiz de diamante se cortan pequeñas piezas que midan aproximadamente 1 cm de lado. A continuación se sonicen en isopropanol durante 5 minutos (680 w 40 kHz) y se secan con argón

APÉNDICE B: METALIZACIÓN DE PUNTAS Y EVAPORACIÓN DEL ELECTRODO DE ORO.

B.1 Metalización de puntas.

Las puntas conductoras utilizadas en esta tesis fueron preparadas en el laboratorio siguiendo dos procedimientos:

1. Preparación de puntas de Au/Pd: Las puntas de Au/Pd utilizadas se prepararon por sputtering (pulverización) de un blanco de Au/Pd adquirido comercialmente. Para ello se introducen las puntas en un sistema en el que se hace vacío hasta que se alcanza una presión de 10⁻⁷ mbar. Tras esto se introduce argón en el

sistema. El gas introducido se ioniza de tal modo que los iones formados chocan contra el blanco arrancándose de este modo átomos de oro y paladio que se depositan sobre las puntas.

2. Preparación de puntas de Au/Cr: En este caso la metalización de las puntas se realiza térmicamente y el proceso consta de dos pasos. Cuando la presión en la sistema de vacío en el que se introdujeron las puntas es de unos 10^{-7} mbar se procede a evaporar en primer lugar unos 20 nm de cromo y en segundo lugar unos 100 nm de oro.

Durante los dos procesos de metalización se hace girar las puntas con el objetivo de que las dos caras de la micropalanca queden cubiertas de la misma manera, evitándose así que se doblen.

Las puntas de diamante utilizadas fueron adquiridas comercialmente en Olympus.

B.2 Evaporación del electrodo macroscópico de oro.

La evaporación del electrodo macroscópico de oro necesario para realizar las medidas de conductividad de las muestras se realizó siguiendo el siguiente protocolo:

La muestra se cubre parcialmente con uno de los chips de la marca Olympus en los que se encuentran las micropalancas utilizadas en las medidas de AFM. Mediante un sistema de sujeción nos aseguramos que el chip no se mueve sobre la muestra. La muestra enmascarada se introduce en un sistema en el que se hace vacío hasta que se alcanza una presión de 10^{-7} mbar. En este momento se evaporan unos 30-60 nm de oro que se depositan sobre la parte de la muestra que no se ha tapado. El grosor del oro depositado se mide gracias a una microbalanza de cuarzo. Tras la evaporación del

electrodo se saca la muestra de la campana de vacío y se quita la máscara con cuidado de no dañar el electrodo.

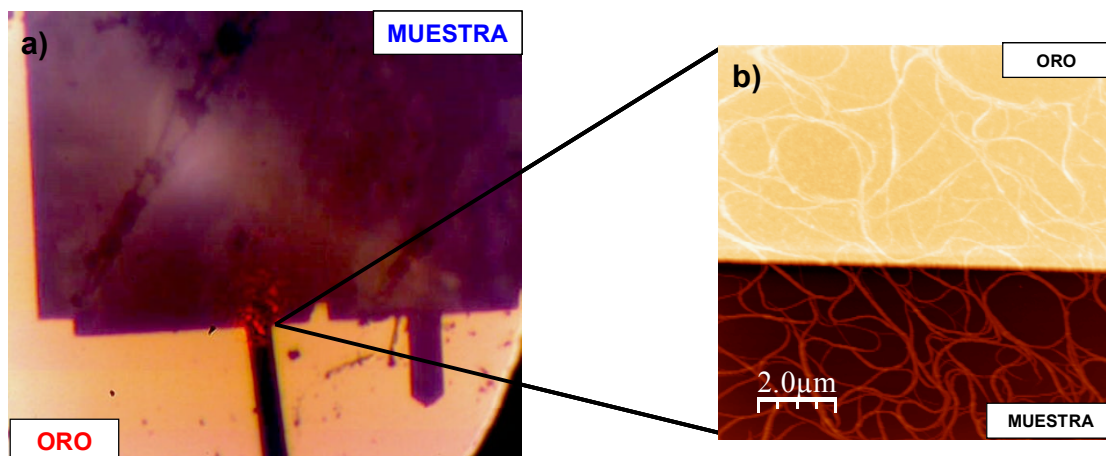


Figura B.1 a) Fotografía tomada con un microscopio óptico en la que se puede ver como el electrodo macroscópico de oro cubre parcialmente la muestra b) Imagen de AFM de fibras conectadas al borde de oro.

Debido que el procedimiento anterior puede dañar las muestras ya que los granos de oro al caer sobre la superficie se encuentran muy calientes, se utilizó el método conocido como evaporación fría para evaporar el electrodo de oro sobre las muestras más delicadas. La variación con respecto a la primera técnica de evaporación es que en este caso la muestra se conecta a un dedo frío. De este modo a la presión de trabajo (10^{-7} mbar) si enfriamos el dedo frío con nitrógeno líquido se formará una capa de agua en forma de hielo sobre la muestra. Al evaporar el oro, los granos caerán sobre la capa de hielo y no sobre la muestra. Si tras la evaporación dejamos de enfriar el dedo frío y mantenemos la muestra bajo las condiciones de alto vacío una hora más, la capa de agua se elimina y se depositará sobre la muestra el oro sublimado.

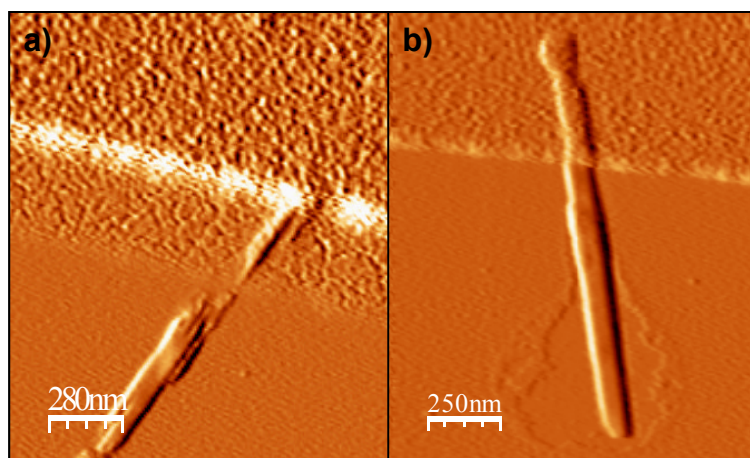


Figura B.2 Imágenes en la que se observa la topografía del borde de oro evaporado en muestras de nanocristales de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ a) Tras la evaporación del electrodo se observa como los cristales se rompen en la zona de unión con el oro b) Mediante el uso de la evaporación fría se evita la rotura de los cristales

B.3 Microscopía AFM

Las imágenes de AFM fueron adquiridas en todos los casos en modo dinámico a temperatura y condiciones ambientales, utilizando para ello un sistema Nanotec Electrónica. Se emplearon cantilevers Olympus con una constante de fuerza nominal de 0.75 N/m. Las imágenes fueron procesadas utilizando el software WSxM .

APÉNDICE C: MODELO DE ADSORCIÓN SEMICUANTITATIVO.

Con este modelo (figura C.1), asumimos que una vez que se produce la nucleación del cluster, el tamaño de estos aumenta por la absorción de oligómeros que se encuentran en movimiento en la superficie y que presentan una densidad de distribución en superficie n . Los oligómeros absorbidos, que se corresponden con monómeros que constituyen los bloques de construcción, , difunden en la superficie con una barrera de difusión efectiva E_d y un coeficiente de difusión $\lambda_d^2 = \nu_0 \exp(-E_d / k_B T)$ respectivamente, donde ν_0 es

el prefactor de corrección de la frecuencia , T es la temperatura de crecimiento y k_B es la constante de Boltzman.

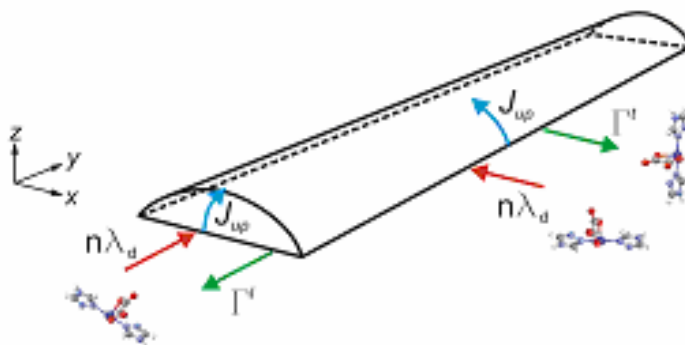


Figura C.1. Modelo teórico del crecimiento en superficie de un polímero de coordinación previamente sublimado.

Tras la agregación, los oligómeros se “acomodan” en la estructura del cluster que se asume es similar a la del polímero. Así, consideramos una interacción anisotrópica con $E_b^l \neq E_b^t$, siendo E_b^l y E_b^t la energía de enlace longitudinal y transversal respectivamente. La interacción longitudinal representa los enlaces de coordinación entre los átomos de cobalto y los ligandos oxalato, mientras que la energía de enlace transversal aporta información sobre la débil interacción entre las cadenas del polímero.

La interacción entre las cadenas viene controlada por la presencia de los enlaces de hidrógeno que se establecen en el compuesto debido a la presencia de moléculas de agua de coordinación en la estructura del mismo. En ausencia de las moléculas de agua, los enlaces transversales se pueden estabilizar por la formación de enlaces de hidrógeno entre los ligandos triazol y/o los ligandos oxalato. Debido a la estructura anisótropa del cluster, la disociación longitudinal Γ^l y la transversal Γ^t , definidas respectivamente según las siguientes ecuaciones, $\Gamma^l = \nu_0 \exp(-E_{diss}^l / k_B T)$ y $\Gamma^t = \nu_0 \exp(-E_{diss}^t / k_B T)$,

con $E_{diss}^l = E_d + E_b^l$ y $E_{diss}^t = E_d + E_b^t$, son diferentes (E_d se define como la barrera de difusión debida exclusivamente a la interacción con la superficie).

Así, si un cluster cuyo eje c que se encuentra a lo largo de dirección y , capta $n\lambda_d$ especies por unidad de longitud, la dimensión del cluster aumenta según:

$$(1) \frac{dl_x}{dt} \propto n\lambda_d - \Gamma^t - J_{up}$$

$$(2) \frac{dl_y}{dt} \propto n\lambda_d - \Gamma^l - J_{up}$$

$$(3) \frac{dl_z}{dt} \propto J_{up}$$

donde J_{up} es la corriente que explica el crecimiento vertical. Debido a los perfiles suaves y redondeados de las islas o fibras observadas, podemos asumir que esta magnitud está termodinámicamente impulsada por una fuerza la cual tiende a mantener

constante la relación transversal ($\kappa_t = l_x / l_z$), siendo por tanto $J_{up} \propto \frac{l_x(t)}{\kappa_t} - l_z(t)$.

La figura C.2 muestra la evolución con el tiempo de la relación longitudinal ($\kappa_l = l_y / l_x$) obtenida de la solución de las ecuaciones (1)-(3) para el conjunto de los parámetros representativo del sistema estudiado: $E_b^l = 2$ eV, $E_b^t = 0.4$ eV, $n = 0.01$, $\kappa_t = 10$, $v_0 = k_B T / h$, $T = 381$ K y tres valores de E_d diferentes.

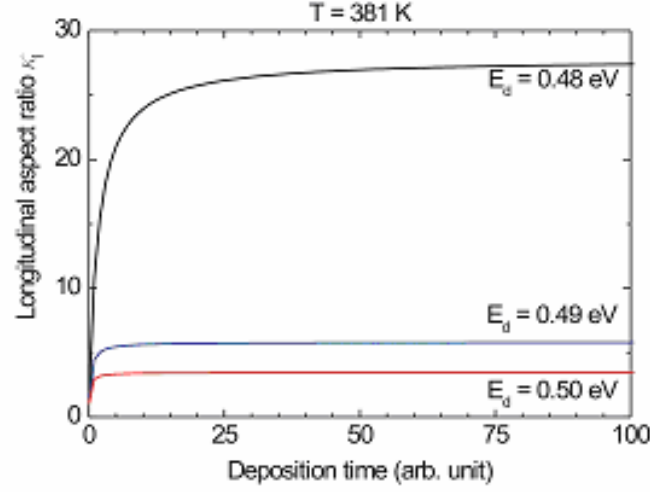


Figura C.2. Evolución con el tiempo de la relación longitudinal ($\kappa_l = l_y/l_x$).

Tras un régimen transitorio, el parámetro longitudinal se estabiliza alcanzando el valor de saturación κ_l^{sat} . Obtenemos que κ_l^{sat} viene dado principalmente por el ritmo de incorporación de material desde la mayor dimensión hasta la menor, definiéndose por tanto κ_l^{sat} como $\kappa_l^{sat} \approx (n\lambda_d - \Gamma^l)/(n\lambda_d - \Gamma^t)$. Debido a las interacciones anisótropas, el índice de disociación transversal es mayor que el índice de disociación longitudinal ($\Gamma^t \gg \Gamma^l$), siendo este último insignificante a la temperatura considerada en este caso. Así, el aumento de la disociación transversal por disminución de la barrera de difusión E_d produce un incremento de κ_l^{sat} . Sin embargo, si el índice de especies aumenta por incremento de la concentración de especies libres en superficie n , se obtiene que $\kappa_l^{sat} \rightarrow 1$.

Por otro lado, la dependencia con la temperatura de κ_l^{sat} se representa en la figura C.3. Como se muestra, el comportamiento de κ_l^{sat} reproduce la tendencia experimental observada en superficies de mica cuando temperatura aumenta a un régimen en el cual las estructuras presentan índices longitudinales elevados (régimen unidimensional). En este caso, la transición se produce por el incremento de la disociación transversal con la temperatura.

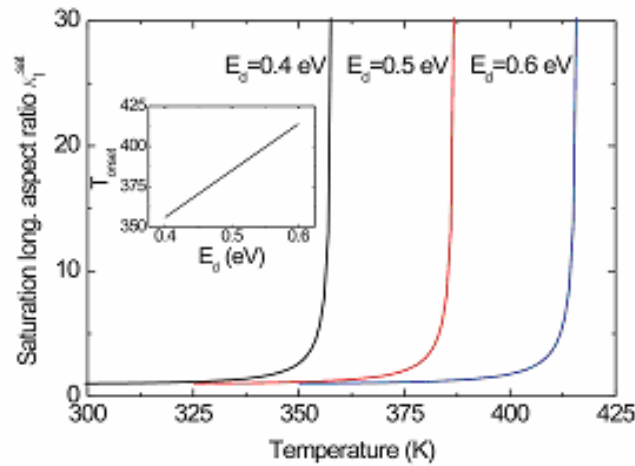


Figura C.3. Dependencia con la Temperatura de κ_l^{sat}

La temperatura para que comience este régimen unidimensional, definida como la temperatura a la cual $\kappa_l^{sat} = 10$, disminuye cuando la barrera de difusión también disminuye (figura 19). Esto implica que si las barreras de difusión en grafito son menores que en mica, podríamos predecir la existencia de una temperatura de formación

menor, que de acuerdo con lo observado en la topografías de las muestras (figura 16) se correspondería con una temperatura inicial menor a la temperatura ambiente.

En la literatura se pueden encontrar modelos relacionados con el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales. Vasco y su grupo [Vasco 2005, Magrez 2006], proponen un modelo mesoscópico basado en la captura anisótropa de especies en las caras de una estructura cristalina pseudo-cúbica en disoluciones hidrotemales. Por otro lado, siguiendo un modelo atomístico basado en interacciones anisótropas en superficie, Taylor y Benton [Taylor 2006], obtuvieron que el crecimiento unidimensional por deposición desde un material en estado gaseoso se produce dentro de un rango de temperatura bien definido. Si embargo, no tienen en cuenta en su modelo la contribución de la interacción sustrato-molécula a la barrera de difusión y consideran la agregación en superficie como un proceso irreversible. En el contexto que nos ocupa, los experimentos permiten entender de forma semicuantitativa el proceso atomístico involucrado en el crecimiento mesoscópico controlado por interacciones anisótropas. Con este respecto, el uso de microscopia de efecto túnel a temperatura variable (VT-STM) en condiciones de ultra-alto vacío, sería una herramienta ideal para realizar este tipo de experimentos como ya se ha demostrado en otras ocasiones [Busse 2003].

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [Abels 2005] Abels, J. A., Moreno-Herrero, F., Van der Heijden, T., Dekker, C., Dekker, N.H., *Biophysical Journal*, 2005, **88**, 2737.
- [Abrahams 1994] Abrahams, B. F., Hoskins, B. F., Michail, D. M., Robson, R., *Nature*, 1994, **369**, 727.
- [Alexandre 2007] Alexandre, S.S., Soler, J.M., Sanz Miguel, P.J., *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 193107.
- [Alpers 1995] Alpers, B., Cohen, S., Rubinstein, I., Hodes, G., *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, R17 017.
- [Amo-Ochoa 2006] Amo-Ochoa, P., Rodríguez-Tapiador, M. I., Castillo, O., Olea, D., Guijarro, A., Alexandre, S. S., Gómez-Herrero, J., Zamora, F., *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7642.
- [Aquino 2004] Aquino, M. A. S., *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1025.
- [Aviram 1974] Aviram, A., Ratner, M. A., *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 277.
- [Baron 1997] Baron, V., Gillon, B., Cousson, A., Mathonière, C., Kahn, O., Grand, A., Öhrström, L., Delley, B., Bonnet, M., Boucherle, J.-X., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3500.
- [Barral 1990] Barral, M.C., Jiménez-Aparicio, R., Rial, C., Royer, E., Saucedo, M.J., Urbanos, F. A., *Polyhedron*, 1990, **9**, 1723.
- [Barral 2003] Barral, M.C., González-Prieto, R., Jiménez-Aparicio, R., Priego, J.L., Torres, M.R., Urbanos, F.A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2339.
- [Barth 2005] Barth, J. V., Constantini, G., Kern, K., *Nature*, 2005, **437**, 671
- [Barton 1999] Barton, T. J., Bull, L. M., Klemperer, W. G., Loy, D. A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P. A., Pez, G., Scherer, G. W., Vartuli, J. C., Yaghi, O. M., *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2633.
- [Batten 1998] Batten, S. R., Robson, R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 1460.
- [Batten 1999] Batten, S. R., Jensen, P., Kepert, C. J., Kurmoo, M., Moubaraki, B., Murray, K. S., Price, D. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2987.
- [Blake 2000] Blake, A. J., Champness, N. R., Cooke, P. A., Nicolson, J. E. B., Wilson, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3811.
- [Bellito 1983] Bellito, C., Flamini, A., Gastaldi, L., Scaramuzza, L., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 444.
- [Bellito 1985] Bellito, C., Dessy, G., Fares, V., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2815.
- [Binnig 1982] Binnig, G., Rohrer, H., *Helvetica Physica Acta*, 1982, **55**, 128.

Bibliografia

- [Binnig 1986] Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 930.
- [Biradha 1999] Biradha, K., Seward, C., Zaworotko, M. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 492.
- [Bohr 2002] Bohr, M., *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 2002, **1**, 56.
- [Borsch 1998] Borschch, S. A., Prassides, K., Robert, V., Solonenko, A. O., *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 4562.
- [Bowyer 1998] Bowyer, P. K., Porter, K. A., Rae, A. D., Willis, A. C., Wild, S. B., *Chem. Commun.*, 1998, 1153.
- [Buchachenko 2001] Buchachenko, A.L., Dalidchik, F. I., Kovalevskii, S. A., Shub, B. R., *Russ. Chem. Rev.*, 2001, **70**, 535
- [Bumm 1996] Bumm, L. A., Arnold, J. J., Cygan, M. T., Dunbar, T. D., Burgin, T. P., Jones II, L., Allara, D. L., Tour, J. M., Weiss, P. S., *Science*, 1996, **271**, 1705.
- [Busse 2003] Busse, C., Polop, C., Müller, M., Albe, K., Linke, U., Michely, T., *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 56103.
- [Cai 2000] Cai, L. T., Tabata, H., Kawai, T., *App. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 3105.
- [Calzolari 2008] Calzolari, A., Alexandre, S. S., Zamora, F., Felice, R. D., 2008, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5552.
- [Car 1985] Car, R. & Parrinello, M. *Physical Review Letters*, 1985, **55**, 2471.
- [Carlucci 2002] Carlucci, L., Ciani, G., Porta, F., Proserpio, D. M., Santagostini, L., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 2002, **41**, 1907.
- [Carlucci 2002]² Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M., Rizzato, S., *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1520.
- [Carlsson 1978] Carlsson, J., Drevin, H., Axen, R., *Biochem. J.*, 1978, **173**, 723.
- [Carrad 1993] Carrad, L. H., Goodgame, D. M. L., Hill, S. P. W., Williams, D. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1003.
- [Cavallini 2005] Cavallini, M., Gómez-Segura, J., Ruiz-Molina, D., Massi, M., Albonetti, C., Rovira, C., Veciana, J., Biscarini, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 888.
- [Chen 1993] Chen, C.-T., Suslick, K. S., *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**, 293.
- [Cherry 1998] Cherry, R. J., Bjornsen, A. J., Zapien, D. C., *Langmuir*, 1998, **14**, 1971.
- [Champagne 2005] Champagne, A. R., Pasupathy, A. N., Ralph, D. C., *Nano Lett.*, 2005, **5**, 305.

- [Chastain 1992] Chastain, J., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, *Physical Electronics Division*, 1992.
- [Choi 2008] Choi, S. H., Kim, B. & Frisbie, C. D., *Science*, 2008, **320**, 1482.
- [Chu 2001] Chu, D.-Q. , Xu, J.-Q. , Duan, L.-M., Wang, T.-G., Tang, A.-Q., Ye, L., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1135.
- [Chudnovsky 1996] Chudnovsky, E. M., *Nature*, 1996, **274**, 938.
- [Ciurtin 2002] Ciurtin, D. M., Smith, M. D., zur Loye, H.-C., *Chem. Commun.*, 2002, 74–75.
- [Clark 1986] Clark, R.J.H., Kurmoo, M., Dawes, H.M., Hursthouse, M.B., *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 409.
- [Clever 2007] Clever, G.H., Kaul, C., Carrel, T., *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2007, **46**, 6226.
- [Cohen 2005] Cohen, H., Nogues, C., Naaman, R., Porath, D., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2005, **102**, 11589.
- [Cotton 1993] Cotton, F. A., Kim, T., Ren, T., *Polyhedron*, 1993, **12**, 607.
- [Cygan 1998] Cygan, M. T., Dunbar, T. D., Arnold, J. J., Bumm, L. A., Shedlock, N. F., Burgin, T. P., Jones II, L., Allara, D. L., Tour, J. M., Weiss, P. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2721.
- [Dai 2002] Dai, H., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 1035.
- [Day 2000] Day, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3483.
- [Datta 1995] Datta, S., 1995, Cambridge University Press, Cambridge.
- [Datta 1997] Datta, S., Tian, W., Hong, S., Reifenberger, R., Henderson, J. I., Kubiak, C. P., *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 2530.
- [de Pablo 1998] de Pablo, P. J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A. M., *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 3300.
- [de Pablo 2000a] de Pablo, P. J., Moreno-Herrero, F., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., Herrero, P., Baró, A. M., Ordejón, P., Soler, J. M., Artacho, E., *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 4992.
- [de Pablo 2000]² de Pablo, P. J., Propiedades de transporte de sistemas mesoscópicos medidas con microscopía de fuerzas, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [de Pablo 2000c] de Pablo, P. J., Martínez, M. T., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Maser, W. K., Benito, A. M., Muñoz, E., Baró, A. M., *Adv. Mat.*, 2000, **12**, 573.
- [Desiraju 1989] Desiraju, G. R., *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

Bibliografía

- [Dikarev 2006] Dikarev, E. V., Zhang, H., Li, B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5448.
- [Dmitriev 2003] Dmitriev, A., Spillmann, H., Lin, N., Barth, J. V., Kern, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 2670.
- [Domínguez-Vera 2003] Domínguez-Vera, J. M., Colacio, F., *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6983.
- [Dong 2000] Dong, Y. B., Smith, M. D., zurLoye, H.C., *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1943–1949.
- [Dong 2002] Dong, G., Hong, M., Chun-ying, D., Feng, L., Qing-jin, M. J., *Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 2593.
- [Dong 2002] Dong, Y.B., Jin, G.X., Smith, M. D., Huang, R.Q., Tang, B., zur Loye, H.C., *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4909.
- [Douglas 1996] Douglas, T., Mann, S., *Biomimetic Materials Chemistry*, 1996, New York, Wiley.
- [Doyle 1993] Doyle, G. A., Goodgame, D. M. L., Hill, S. P. W., Williams, D. J., *Chem. Commun.*, 1993, 207.
- [Dreizler 1995] Dreizler, R. & Gross, E. K. U., 1995, Plenum Press, New York.
- [Dresselhaus 2003] Dresselhaus, M.S, Lin, Y.M, Rabin, O., Jorio, A., Souza Filho, A.G., Pimenta, R. Saito, M.A., Samsonidze, Ge. G., Dresselhaus, G., *Mat. Sci. and Engin. C*, **2003**, 23, 129.
- [Dubois 1992] Dubois, L.H., Nuzzo, R. G., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1992, **43**, 437.
- [Dulic 2003] Dulic, D., Molen, S. J. v. d., Kudernac, T., Jonkman, H. T., Jong, J. J. D. d., Bowden, T. N., Esch, J. v., Feringa, B. L., Wees, B. J. v., *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 207402.
- [Eddaoudi 2001] Eddaoudi, M., Kim, J., Wachter, J. B., Chae, H. K., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4368.
- [Emberly 2001] Emberly, E. G., Kirczenow, G., *Phys. Rev. B*, 2001, **64**23.
- [Evans 2002] Evans, O. R., Lin, W., *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 511.
- [Ezuhara 1999] Ezuhara, T., Endo, K., Aoyama, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3279.
- [Fernández 2007] Fernández, B., Gálvez, N., Sánchez, P., Morales, J., Santoyo, F., Cuesta, R., Domínguez-Vera, J. M., *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **350**, 3951.
- [Feynman 1959] “There’s Plenty of Room at the Bottom”, Richard Feynman, *American Physical Society*, 1959.
- [Fink 1999] Fink, H. W., Shonenberger, C., *Nature*, 1999, **398**, 407.
- [Gálvez 2005] Gálvez, N., Sánchez, P., Domínguez-Vera, J. M., *Dalton Trans.*, 2005, 2492.

- [Gálvez 2006] Gálvez, N., Sánchez, P., Domínguez-Vera, J. M., Soriano-Portillo, A., Clemente-León, M., Coronado, E., *J. Mater. Chem*, 2006, **16**, 2757.
- [García-Couceiro 2006] García-Couceiro, U., Castillo, O., Luque, A., García-Terán, J. P., Beobide, G., Román, P., *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 1839.
- [Gates 2005] Gates, B. D., Xu, Q., Stewart, M., Ryan, D., Willson, C. G., Whitesides, G. M., *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1171.
- [Gaudioso 2001] Gaudioso, J., Ho, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10095.
- [Geary 1971] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 81.
- [Gilles 2000] Gilles, C., Bonville, P., Wong, K. K. W., Mann, S., *Eur Phys. J. B*, 2000, **17**, 417.
- [Goher 1993] Goher, M. A. S., Abuyoussef, M. A. M., Mautner, F. A., Popitsch, A., *Polyhedron*, 1993, **12**, 1751.
- [Goldberg 2000] Goldberg, I., *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 3863–3870.
- [GoldhaberGordon 1997] GoldhaberGordon, D., Montemerlo, M.S., Love, J.C., Opiteck, G.J., *Proc. IEEE*, 1997, **85**, 521.
- [Gómez-Navarro 2002] Gomez-Navarro, C., Moreno-Herrero, F., de Pablo, P. J., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., Baró, A. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 8484.
- [Gómez –Navarro 2005] Gómez-Navarro, C., Medidas de transporte electrónico en cables moleculares: nanotubos de carbono y ADN, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- [González-Prieto 2005] González-Prieto, R., Compuestos dinucleares de Rutenio: Propiedades, tipos de ordenamiento y aplicaciones como materiales moleculares., Universidad Complutense de Madrid, 2005.
- [Goodgame 1998] Goodgame, D. M. L., Hill, S. P. W., Williams, D. J., *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **272**, 131.
- [Guijarro 2008] Guijarro, A., Castillo, O., Calzolari, A., Sanz Miguel, P.J., Gómez-García, C.J., Di Felici, R., Zamora, F., *Inorg. Chem.*, 2008, **37**, 9736.
- [Gunter 1988] Gunter, P., Huignard, J., *Top. Appl. Phys.*, 1988, **61**, Springer-Verlag, Berlin.
- [Hagrman 1999] Hagrman, P. J., Hagrman, D., Zubieta, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2638.
- [Halpern 2002] Halpern, J., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 4762.
- [Harrison 1991] Harrison, P.M. et al, *Adv Inorg. Chem*, 1991, **36**, 449.
- [He 2007] He, W., Franzini, R. M., Achim, C., *Prog. Inorg. Chem.*, 2007, **55**, 545.

- [Holmlin 2001] Holmlin, R. E, Ismagilov, R. F., Haag, R., Mujica, V., Ratner, M. A., Rampi, M. A., Whitesides, G. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2316.
- [Horikoshi 2002] Horikoshi, R. Mochida, T. Moriyama, H., *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3017–3024.
- [Horcas 2007] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baró, A. M., *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 013705/1-013705/8.
- [Hubert- Pfalzgraf 1998] Hubert-Pfalzgraf, L. G., Guillon, H., *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, **12**, 221.
- [Hutson 2005] Hutson, J.C., *J. Appl. Toxicol.*, 2005, **25**, 234.
- [Ijima 1991] Iijima, S., *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [Ikebuchi 2002] Ikeuchi, S., Saito, K., Nakazawa, Y., Sato, A., Mitsumi, M., Toriumi, K., Sorai, M., *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 115110.
- [Ikebuchi 2004] Ikeuchi, S., Saito, K., Nakazawa, Y., Mitsumi, M., Toriumi, K., Sorai, M., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 387.
- [Ito 2000] Ito, T., Okazaki, S., *Nature*, 2000, **406**, 1027.
- [Ito 2003] Ito, H., Hasegawa, Y., Tanaka, H., Kuroda, S., Mitsumi, M., Toriumi, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, (2003), **72**, 2149.
- [Ito 2005] Ito, H., Hanada, M., Tanaka, H., Kuroda, S. I., Mitsumi, M., Toriumi, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2005, **74**, 3334.
- [Janiak 1997] Janiak, C., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1431.
- [Janiak 2003] Janiak, C., *Dalton Trans.*, 2003, 2781.
- [Javey 2004] Javey, A., Guo, J., Paulsson, M., Wang, Q., Mann, D., Lundstrom, M., Dai, H., *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 106804.
- [Jiménez-Aparicio 2001] Jiménez-Aparicio, R., Pérez-Quintanilla, D., Priego, J. L., Royer, E. C., Torres, M. R., Urbanos, F. A., *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 65.
- [Joachim 2000] Joachim, C., Gimzewski J.K., Aviram A., *Nature*, 2000, **408**, 541
- [Johnson 1985] Johnson, K. L. *Contact Mechanic*, 1985, Cambridge University Press, Cambridge.
- [Joseph 2007] Joseph, J., Jemmis, E. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4620.
- [Kato 2004] Kato, K., *Top. Appl. Phys.*, 2004, **93**, 85.

- [Kelley 1999] Kelley, T. W., Granstrom, E. L., Frisbie, C. D., *Adv. Mat.*, 1999, **11**, 261.
- [Kergueris 1999] Kergueris, C., Bourgoïn, J. P., Palacin, S., Esteve, D., Urbina, C., Magoga, M., Joachim, C., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 12 505.
- [Kim 2001] Kim, J., Chen, B., Reineke, T. M., Li, H., Eddaoudi, M., Moler, D. B., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8239.
- [Kitagawa 1996] Kitagawa, H., Onodera, N., Mitani, T., Toriumi, K., Yamashita, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, **285**, 311.
- [Kitagawa 1997] Kitagawa, H., Yamamoto, M., Onodera, N., Mitani, T., *Synth. Met.*, 1997, **86**, 193.
- [Kitagawa 1999a] Kitagawa, H., Mitani, T., *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, **192**, 1169.
- [Kitagawa 1999b] Kitagawa, H., Sonoyama, T., Mitani, T., Seto, M., Maeda, Y., *Synth. Met.*, 1999, **103**, 2159.
- [Kitagawa 1999c] Kitagawa, H., Onodera, N., Sonoyama, T., Yamamoto, M., Fukawa, T., Mitani, T., Seto, M., Maeda, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10068.
- [Kitagawa 2001] Kitagawa, H., Nakagami, S., Mitani, T., *Synth. Met.*, 2001, **116**, 401.
- [Kitagawa 2004] Kitagawa, S., *In Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Ed: T. J. McCleverty), Elsevier, Amsterdam 2004.
- [Kitagawa 2006] Kitagawa, S., *Nature* 2006, **441**, 584.
- [Kobayashi 2003] Kobayashi, A., Kitagawa, H., Ikeda, R., Kitao, S., Seto, M., Mitsumi, M., Toriumi, K., *Synth. Met.*, 2003, **135–136**, 405.
- [Klein 1995] Klein, D., McEuen, P., *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**, 2478.
- [Kobayashi 2006] Kobayashi, A., Tokunaga, A., Ikeda, R., Sagayama, H., Wakabayashi, Y., Sawa, H., Hedo, M., Uwatoko, Y., Kitagawa, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3567.
- [Kurmoo 1985] Kurmoo, M., Clark, R.J.H., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4420.
- [Kuwabara 2001] Kuwabara, M., Yonemitsu, K., *J. Mater. Chem*, 2001, **11**, 2163.
- [Lacroix 2001] Lacroix, P. G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 339.
- [Lee 1993] Lee, J. S., Latimer, L. J. P., Reid, R. S. , *Biochem. Cell Biol.* 1993, **71**, 162
- [Lehn 1993] Lehn, J. M., *Science*, 1993, **260**, 1762.

Bibliografia

- [Lehn 1995] Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*, VCH, 1995, Weinheim, Germany.
- [Lehn 1999] J.M. Lehn, *Chem-Eur J.*, 1999, **5**, 2455.
- [Lehn 2002] Lehn, J. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 4763.
- [Lin 2006] Lin, N., Stepanow, S., Vidal, F., Kern, K., Alam, M. S., Strömsdörfer, S., Dremov, V., Müller, P., Landa, A., Ruben, M., *Dalton Trans.*, 2006, 2794.
- [Loiacono 1998] Loiacono, M., Granstrom, E., Frisbie, C., *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 1679.
- [Loring 2000] Loring, J. S., Karlsson, M., Fawcett, W. R., Casey, W. H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, **64**, 4115.
- [Luis 1999] Luis, F., del Barco, E., Hernández, J. M., Remiro, E., Bartolomé, J., Tejada, J., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 11837.
- [Ma 2000] Ma, B.-Q., Zhang, D.-S., Gao, S., Jin, T.-Z., Yan, C.-H., Xu, G.-X., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 3644.
- [Magnussen 1996] Magnussen, O. M., Ocko, B. M., Deutsch, M., Regan, M. J., Pershan, P. S., Abernathy, D., Grubel, G., Legrand, J. F., *Nature*, 1996, **384**, 250.
- [Mannini 2005] Mannini, M. et al, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1435.
- [Manners 1999] Manners, I., *Chem. Commun.*, 1999, 857.
- [Magrez 2006] Magrez, A., Vasco, E., Seo, J. W., Dieker, C., Setter, N., Forró, L., *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 58.
- [Mao 1999] Mao, J.-G., Zhang, H.-J., Ni, J.-Z., Wang, S.-B., Mak, T. C. W., *Polyhedron* 1999, **18**, 1519.
- [Martin 1987] Martin, Y., Williams, C. C., Wickramasinghe, H. K., *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**, 4723.
- [Matena 2008] Matena, M., Riehm, T., Stohr, M., Jung, T. A., Gade, L. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2414.
- [Mateo-Martí 2002] Mateo-Martí, E., Barlow, S. M., Haq, S., Raval, R., *Surf. Sci.*, 2002, **501**, 191.
- [Matsuzaki 2003] Matsuzaki, H., Matsuoka, T., Kishida, H., Miyasaka, H., Sugiura, K., Yamashita, M., Okamoto, H., *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 046401.
- [Matsuzaki 2005] Matsuzaki, H., Kishida, H., Okamoto, H., Takizawa, K., Matsunaga, S., Takaishi, S., Miyasaka, H., Sugiura, K., Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3240.
- [Mautner 1996] Mautner, F. A., Cortes, R., Lezama, L., Rojo, T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 78.

- [**Mitsumi 2001**] Mitsumi, M., Murase, T., Kishida, H., Yishinari, T., Ozawa, Y., Toriumi, K., Sonoyama, T., Kitagawa, H., Mitani, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11179.
- [**Mitsumi 2002a**] Mitsumi, M., Kitamura, K., Morinaga, A., Ozawa, Y., Kobayashi, M., Toriumi, K., Iso, Y., Kitagawa, H., Mitani, T., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2002, **41**, 2767.
- [**Mitsumi 2002b**] Mitsumi, M., Umebayashi, S., Ozawa, T., Toriumi, K., Kitagawa, H., Mitani, T., *Chem. Lett.*, 2002, 258.
- [**Miyake 2006**] Miyake, Y., Togashi, H., Tashiro, M., Yamaguchi, H., Oda, S., Kudo, M., Tanaka, Y., Kondo, Y., Sawa, R., Fujimoto, T., Machinami, T., Ono, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2172.
- [**Moreno-Herrero 2003**] Moreno-Herrero, F., Herrero, P., Moreno, F., Colchero, J., Gómez-Navarro, C., Gómez-Herrero, J., Baró, A. M., *Nanotechnology*, 2003, **14**, 128.
- [**Moreno-Herrero 2003b**] Moreno-Herrero, F., Colchero, J., Baró, A. M., *Ultramicroscopy*, 2003, **96**, 167.
- [**Mukaida 1972**] Mukaida, M., Ishimori, T., Nomura, T., *Bull Chem Soc Jpn*, 1972, **45**, 2143.
- [**Muller 1996**] Muller, C. J., Vleeming, B. J., Reed, M. A., Lamba, J. J. S., Hara, R., Jones II, L. Tour, J. M., *Nanotechnology*, 1996, **7**, 409.
- [**Müller 2006**] Müller, J., *Nature*, 2006, 444, 698.
- [**Munakata 1999**] Munakata, M., Wu, L. P., Kuroda-Sowa, T., *Adv. Inorg. Chem.*, 1999, **46**, 173.
- [**Nakagami 1999**] Nakagami, S., Morii, K., Yamamoto, M., Kitagawa, H., Mitani, T., *Nippon Kagakkai Koen Yokoshuv*, 1999, 235.
- [**Nakano 2003**] Nakano, S., Kitagawa, Y., Kawakami, T., Yamaguchi, K., *Polyhedron*, 2003, **22**, 2027.
- [**Noro 2002**] Noro, S., Kitagawa, S., Yamashita, M., Wada, T., *Chem. Commun.*, 2002, 222.
- [**Noro 2002**]² Noro, S., Kitaura, R., Kondo, M., Kitagawa, S., Ishii, T., Matsuzaka, H., Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 2568.
- [**Nxumalo 1996**] Nxumalo, J., Shimizu, D., Thomson, D., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, 14, 386.
- [**Ohara 2006**] Ohara, J., Yamamoto, S., *J. Phys. Rev. B.*, 2006, **73**, 045122.
- [**Ohira 2006**] Ohira, A., Kim, S. Y., Fujiki, M., Kawakami, Y., Naito, M., Kwak, G., Saxena, A., *Chem. Commun.*, 2006, 2705.
- [**Olea 2005**] Olea, D., Alexandre, S. S., Amo-Ochoa, P., Guijarro, A., de Jesus, F., Soler, J. M., de Pablo, P. J., Zamora, F., Gomez-Herrero, J., *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1761.

Bibliografía

- [Olea 2007] Barral, M.C., Gonzalez-Prieto, R., Jiménez-Aparicio, R., Priego, J.L., Torres, M.R., Urbanos, F.A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2339.
- [Ono 2004] Ono, A., Togashi, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 4300.
- [O'shea 1995] O'Shea, S., Atta, R., Murrell, M., Welland, M., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1995, **13**, 1945.
- [Oxtoby 2002] Oxtoby, N. S., Blake, A. J., Champness, N. R., Wilson, C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 4905.
- [Ozin 2005] Ozin, G. A., Arsenault, A. C., *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*, RSC Publishing, 2005, Cambridge.
- [Park 2004] Park, J. Y., Rosenblatt S., Yaish, Y., Sazonova, V., Üstünel, H., Braig, S., Arias, T. A., Brouwer, P. W., McEuen, P. L., *NanoLetters*, 2004, 4, 517.
- [Parks 2007] Parks, J. J., Champagne, A. R., Hutchison, G. R., Flores-Torres, S., Abruña, H. D., Ralph, D. C., *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 026601.
- [Paulusse 2004] Paulusse, J.M., Sijbesma, R.P., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2004, **43**, 4460.
- [Pei 1988] Pei, Y., Kahn, O., Sletten, J., Renard, J.-P., Georges, R., Gianduzzo, J.-C., Curely, J., Xu, Q., *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 47.
- [Pirondini 2003] Pirondini, L., Stendardo, A.G., Geremia, S., Campagnolo, M., Samori, P., Rabe, J. P., Fokkens, R., Dalcanale, E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1394.
- [Porath 2004] Porath, D., Cuniberti, G., Di Felice, R., *Long-Range Charge Transfer in DNA Ii*, 2004, **237**, 183.
- [Porath 2000] Porath, D., Bezryadin, A., de Vries, S., Dekker, C., *Nature*, 2000, **403**, 635.
- [Rakitin 2001] Rakitin, A., Aich, P., Papadopoulos, C., Kobzar, Y., Vedenev, A. S., Lee, J. S., Xu, J. M., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 3670.
- [Rampi 2002] Rampi, M. A., Whitesides, G. M., *Chem. Phys.*, 2002, **281**, 373.
- [Reed 1997] Reed, M. A., Zhou, C., Muller, J., Burgin, T. P., Tour, J. M., *Science*, 1997, **278**, 252.
- [Reed 1998] Reed, M. A., Zhou, C., Deshpande, M. R., Muller, C. J., Burgin, T. P., Jones II, L., Tour, J. M., *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1998, **852**, 133.
- [Reed 2001] Reed, M. A., Chen, J., Rawlett, A. M., Price, D. W., Tour, J. M., *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 3735.
- [Reichter 2002] Reichert, J., Ochs, R., Beckmann, D., Weber, H. B., Mayor, M., Löhneysen, H. v., *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 176804.

- [Ribas 1999] Ribas, J., Escuer, A., Monfort, M., Vicente, R., Cortes, R., Lezama, L., Rojo, T., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **1027**, 193.
- [Rouhi 2000] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, 2000 August 21, 40.
- [Saalfrank 1999] Saalfrank, R. W., Maid, H., Hampel, F., Peters, K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1859.
- [Saito 2005] Saito, K., Ikeuchi, S., Nakazawa, Y., Sato, A., Mitsumi, M., Yamashita, T., Toriumi, K., Sorai, M., *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2956.
- [Samori 2005] Samorí, B. , Zuccheri, G. , *Angewandte Chem. Int. Ed.* , 2005, **44**,1166.
- [Sawaki 1998] Sawaki, T., Dewa, T., Aoyama, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8539.
- [Sawaki 1999] Sawaki, T., Aoyama, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4793.
- [Schneir 1988] Schneir, J., Sonnenfeld, R., Marti, O., Hansma, P. K., Demuth, J. E., Hamers, R. J., *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**, 717.
- [Schubert 2001] Schubert, U., *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3487.
- [Schubert 2005] Schubert, U., *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3701.
- [Seeman 2003] Seeman, N. C., *Nature*, 2003, **421**, 427
- [Selzer 2002] Selzer, Y., Salomon, A., Ghabboun, J., Cahen, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 827.
- [Serfontein 1979] Serfontein, W.J., Mekel, R., *Res. Commun. Chem. Path.*, 1979, **26**, 391.
- [Shaefer 95] Shaefer, D. M., Carpenter, M., Gady, B., Reifenberg, R., DeMejo, L.P., Rimai, D. S., *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1995, **9**, 1049.
- [Springborg 2007] Springborg, M. & Dong, Y. *Metallic chains/Chains of Atoms*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [Stang 1997] Stang, P. J., Olenyuk, B., *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 502.
- [Stepanow 2004] Stepanow, S., Lingenfelder, M., Dmitriev, A., Spillmann, H., Delvigne, E., Lin, N., Deng, X. B., Cai, C. Z., Barth, J. V., Kern, K., *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 229.
- [Stewart 2003] Stewart, K. M., McLaughlin, L. W., *Chem. Commun.*, 2003, 2934.
- [Stoltenberg 2002] Stoltenberg, M., Flyvbjerg, A., Sondergaard, L.G., Rungby, J., *J. Appl. Toxicol.*, 2002, **22**, 111.
- [Storm 2001] Storm, A. J., Van Noort, J. , de Vries, S., Dekker, C., *App. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 3881.
- [Stumpf 1994] Stumpf, H. O., Ouahab, L., Pei, Y., Bergerat, P., Kahn, O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**,

3866.

[**Takaishi 2006**] Takaishi, S., Kawakami, D., Yamashita, M., Sasaki, M., Kajiwar, T., Miyasaka, H., Sugiura, K., Wakabayashi, Y., Sawa, H., Matsuzaki, H., Kishida, H., Okamoto, H., Watanabe, H., Tanaka, H., Marumoto, K., Ito, H., Kuroda, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6420.

[**Tanaka 2003**] Tanaka, H., Kuroda, S., Yamashita, T., Mitsumi, M., Toriumi, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2003, **72**, 2169.

[**Tanaka 2006**] Tanaka, K., Clever, G. H., Takezawa, Y., Yamada, Y., Kaul, C., Shionoya, M., Carell, T., *Nature Nanotech.*, 2006, **1**, 190.

[**Taniguchi 1974**] Taniguchi, N., *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo*, Part II, 1974.

[**Taylor 2006**] Taylor, J. B., Neton, P.H., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 236102.

[**Tereshko 1999**] Tereshko, V., Minasov, G., Egli, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 470.

[**Thomson 2000**] Thomson, D.A., Best J.S., *IBM J. Res. Dev.*, 2000, **3**, 311

[**Thundat 1993**] Thundat, T., Zheng, X.-Y., Chen, G. Y., Warmack, R. J., *Surf. Sci.*, 1993, **294**, 939.

[**Tseng 2001**] Tseng, G. Y., Ellenbogen, J. C., *Nature*, 2001, **294**, 1293.

[**Tominaga 2004**] Tominaga, M., Ohira, A., Yamaguchi, Y., Kunitake, M. J., *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **566**, 323.

[**Tominaga 2005**] Tominaga, M., Soejima, K., Matsumoto, M., Taniguchi, I., 2005, *J. Electroanal. Chem.*, **579**, 51.

[**Tuccitto 2009**] Tuccitto, N., Ferri, V., Cavazzini, M., Quici, S., Zhaverko, G., Licciardello, A., Rampi, M. A., *Nature Mat.*, 2009, **8**, 41.

[**Uchida 2006**] Uchida M. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16626.

[**Ueno 2004**] Ueno, T., Suzuki, M., Goto, T., Matsumoto, T., Nagayama, K., Watanabe, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2527.

[**Vasco 2005**] Vasco, E., Magrez, A., Forró, L., Setter, N., *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 14331.

[**Vermoden 2003**] Vermonden, T., van der Gucht, J., de Waard, P., Marcelis, A. T. M., Besseling, N. A. M., Sudholter, E. J. R., Fleer, G. J., Stuart, M. A. C., *Macromolecules*, 2003, **36**, 7035.

[**Walton 2002**] Walton, R. I., *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 230.

[**Wakabayashi 2006**] Wakabayashi, Y., Kobayashi, A., Sawa, H., Ohsumi, H., Ikeda, N., Kitagawa, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6676.

- [Wang] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science*, 1971, 299.
- [Watson 1953] Watson, J. D., Crick, F. H. C., *Nature*, 1953, **171**, 737.
- [Weber 2002] Weber, H. B., Reichert, J., Weigend, F., Ochs, R., Beckmann, D., Mayor, M., Ahlrichs, R., von Löhneysen, H., *Chem. Phys.*, 2002, **281**, 113.
- [Welte 2008] Welte, L., González-Prieto, R., Olea, D., Torres, M. R., Priego, J. L., Jiménez-Aparicio, R., Gómez-Herrero, J., Zamora, F., *ACS Nano*, 2008, **2**, 2051.
- [Welte 2009] Welte, L., García-Couceiro, U., Castillo, O., Olea, D., Polop, C., Guijarro, A., Luque, A., Gómez-Rodríguez, J. M., Gómez-Herrero, J., Zamora, F., *Adv. Mater.*, 2009, in press.
- [Wing 1980] Wing, R., H. Drew, H., Takano, T., Broka, C., Tanaka, S., Itakura, K., Dickerson, R. E., *Nature*, 1980, **287**, 755.
- [Wu 1998] Wu, H.-P., Janiak, C., Uehlin, L., Klüfers, P., Mayer, P., *Chem. Commun.*, 1998, 2637.
- [Wu 1999] Wu, H.-P., Janiak, C., Rheinwald, G., Lang, H., *Dalton Trans.*, 1999, 183.
- [Wold 2001] Wold, D. J., Frisbie, C. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5549.
- [Xu 2004] Xu, B. Q., Zhang, P. M., Li, X. L., Tao, N. J. *NanoLetters*, 2004, **4**, 1105.
- [Xu 2003] Xu, B., Tao, N., *Science*, 2003, **301**, 1221.
- [Xu 2005] Xu, D., Watt, G. D., Harb, J. N., Davis, R. C., *Nano Lett.*, 2005, **5**, 571.
- [Yamaki 1993] Yamaki, M., Matsubara, K., Nagayama, K., *Langmuir*, 1993, **9**, 3154.
- [Yamamoto 2002] Yamamoto, S., *Phys Rev. B.*, 2002, 66, 165113.
- [Yamashita 1999] Yamashita, M., Miya, S., Kawashima, T., Manabe, T., Sonoyama, T., Kitagawa, H., Mitani, T., *Synth. Met.*, 1999, **103**, 2164.
- [Yamashita 2006] Yamashita, M., Takaishi, S., Kobayashi, A., Kitagawa, H., Matsuzaki, H., Okamoto, H., *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2335.
- [Yano 1996] Yano, K., Kyogaku, M., Kuroda, R., Shimada, Y., Shido, S., Matsuda, H., Takimoto, K., Albrecht, O., Eguchi, K., Nakagiri, T., *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**, 188.
- [Yoo 2001] Yoo, K. H., Ha, D. H., Lee, J.O., Park, J. W., Kim, J., Lee, H. Y., Hawaii, T., Choi, H. Y., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 198102.
- [Yoshinobu 2003] Yoshinobu, T., Suzuki, J., Kurroka, H., Moon, W. C., Iwasaki, H., *Electrochim. Acta*,

Bibliografia

2003, **48**, 3131.

[**Yu 2002**] Yu, J. H., Xu, J. Q., Ye, L., Ding, H., Jing, W. J., Wang, T. G., Xu, J. N., Jia, H. B., Mu, Z. C., Yang, G. D., *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 572.

[**Zaworotko 2001**] Zaworotko, M. J., *Chem. Commun.*, 2001, **1**.

[**Zhang 2002**] Zhang, Y., Austin, R. H., Kraeft, J., Cox, E. C, Ong, N. P., *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 198102.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Principales objetivos de la nanotecnología.	13
Figura 1.2	Aproximaciones para el control nanométrico de la materia.	15
Figura 1.3	Principales candidatos a hilos moleculares.	19
Figura 1.4	Estructuras que se pueden obtener mediante el autoensamblaje de diferentes bloques de construcción.	20
Figura 1.5	Esquema de la jerarquía seguida en un proceso de auto-ensamblado.	22
Figura 1.6	Esquema de la organización de los polímeros de coordinación en una, dos y tres dimensiones.	25
Figura 1.7	Geometrías que puede adoptar el centro metálico en los polímeros de coordinación.	29
Figura 1.8	Principales propiedades y aplicaciones de los polímeros de coordinación.	31
Figura 1.9	Esquema de la estructura de los polímeros MMX.	36
Figura 2.1	Esquema de la interacción punta-superficie en un STM y esquema básico del funcionamiento de un AFM.	45
Figura 2.2	Equipo de AFM utilizado durante la tesis.	46
Figura 2.3	Esquema de un tubo piezoeléctrico.	48
Figura 2.4	Histéresis de un piezoeléctrico.	49
Figura 2.5	Fotografía de la cabeza del equipo de AFM utilizado en la tesis y fotografía del soporte en el que se coloca el chip que contiene el microfleje.	51
Figura 2.6	Esquema del detector de fuerzas del AFM utilizado.	52
Figura 2.7	Esquema del tratamiento de las señales en el sistema de retroalimentación.	53
Figura 2.8	Diagrama del control digital de la electrónica de un AFM.	54
Figura 2.9	Representación de las fuerzas de van der Waals en función de la distancia.	56
Figura 2.10	Representación del barrido de la punta en modo contacto.	58

Figura 2.11	Representación del barrido de la punta en modo dinámico.	59
Figura 2.12	Representación del barrido de la punta en jumping mode y ejemplo de una curva FZ.	61
Figura 2.13	Esquema del funcionamiento del EFM.	63
Figura 2.14	Esquema del funcionamiento de la técnica CP-AFM.	65
Figura 2.15	Esquema del sistema experimental utilizado para medir con AFM las propiedades eléctricas de monocapas orgánicas quimiadsorbidas sobre oro.	66
Figura 2.16	Esquema de una medida de conducción realizada con AFM sobre una fibra individual en la que la punta actúa como segundo electrodo.	68
Figura 3.1	Imagen de STM de un polímero de coordinación bidimensional en superficie y cadenas individuales de un polímero de Cd aisladas en mica.	73
Figura 3.2	Estructura del polímero $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$.	76
Figura 3.3	Esquema de los pasos de los que consta el experimento realizado.	77
Figura 3.4	Imágenes de topografía de AFM de la evolución de una disolución sonicada del polímero $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ en etanol.	79
Figura 3.5	Topografía de AFM de la estructura del polímero en etanol depositado sobre mica cuando no ha sido sonicado.	80
Figura 3.6	Imágenes de topografía de AFM de una muestra de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ preparada a partir de la deposición en mica de una disolución agitada del compuesto en EtOH antes y después de calentar la superficie a 80°C durante 1 h.	81
Figura 3.7	Esquema del proceso termodinámico de reversibilidad de un polímero MMX en disolución.	82
Figura 3.8	Topografía de los haces de fibras observados en las muestras preparadas tras calentar una disolución sonicada de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ en etanol a 90° durante 1h.	83
Figura 3.9	Imágenes de AFM de otros polímeros de coordinación y MMX en superficie.	84
Figura 3.10	Esquema del experimento de sublimación de polímeros de coordinación 1D.	86

Figura 3.11	Estructura del polímero $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	87
Figura 3.12	Topografía de las muestras obtenidas tras sublimar el polímero $\{[\text{Co}(\text{ox})(\text{Htr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ a 423 K y $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.	89
Figura 3.13	Estructura de una cadena individual del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$.	91
Figura 3.14	Imágenes de la topografía de los haces de fibras depositados en HOPG por sublimación del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ a 403 K.	92
Figura 4.1	Esquema del fenómeno de fotoemisión de un electrón cuando incide un haz de rayos X en un átomo.	100
Figura 4.2	Esquema de la interacción de luz polarizada IR con una superficie.	102
Figura 4.3	Representación esquemática de una cadena individual del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$.	104
Figura 4.4	Topografía de $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ depositado sobre mica modificada con polilisina.	105
Figura 4.5	Imágenes de AFM de $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ depositado sobre HOPG y oro.	106
Figura 4.6	Imágenes de AFM del polianión $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_n$ depositado sobre mica, HOPG y oro.	107
Figura 4.7	Espectro PM-RAIRS del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ y del polianión $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_n$ depositado en oro.	108
Figura 4.8	Modelo en el que se muestra la orientación del polímero $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ en oro.	110
Figura 4.9	Espectro de XPS de $[\text{CuBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]_n$ adsorbido en oro.	111
Figura 5.1	Métodos para la medida de las propiedades eléctricas en moléculas.	117
Figura 5.2	Estructura del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$.	123
Figura 5.3	Imágenes de AFM de la evolución del polímero $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ en THF.	124
Figura 5.4	Topografía de una muestra de fibras de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre la que se ha evaporado un electrodo macroscópico de oro y esquema del sistema de AFM utilizado para realizar la caracterización eléctrica.	125

Figura 5.5	Detalle de la morfología de una fibra de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ conectada al electrodo de oro.	126
Figura 5.6	Topografía de un nanocrystal de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ depositado en mica.	127
Figura 5.7	Detalle de la estructura de un nanocrystal de $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ tras evaporar sobre la muestras un electrodo macrosocópico de oro y curva IV tras contactar el nanocrystal en una zona no fracturada	129
Figura 5.8	Estructura del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$.	131
Figura 5.9	Topografía de las fibras de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre HOPG y mica tras sublimar el compuesto a 423K.	135
Figura 5.10	Topografía de una fibra de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]$ depositada por sublimación sobre mica y sobre SiO_2 no calentados. Imagen de EFM adquirida aplicando un voltaje constante.	136
Figura 5.11	Fibra de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ conectada a un electrodo de oro y topografía de la fibra obtenida tras aplicar un voltaje constante a la punta.	138
Figura 5.12	Imagen de AFM en la que se muestra una gran cantidad de nanocrystal de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ depositados por sublimación del compuesto a 433K sobre mica calentada a 373K.	139
Figura 5.13	Imagen en la que se muestra un esquema de la medida de conducción realizada con AFM en un nanocrystal de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ conectado al electrodo de oro, perfil de altura del nanocrystal realizado, esquema en el que se muestra una sección del área de contacto punta-muestra y curva IV medida.	140
Figura 5.14	Representación de la resistencia de un nanocrystal de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ frente a la distancia con respecto al electrodo de oro.	143
Figura 5.15	Vista superior de una cadena individual infinita de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$ sobre oro (111) y vista lateral del sistema en la que se muestra una representación isosuperficial de la densidad de carga.	145
Figura 5.16	Simulación AIMD a temperatura ambiente y estructura de bandas del polímero de la región dinámica superpuesta sobre la estructura de banda de la cadena en estado ideal.	146
Figura 6.1	Estructura de la ferritina y de la apoferritina.	155
Figura 6.2	Representación esquemática de la reacción entre los grupos aminos de la apoferritina y el SPDP adsorbido en superficie.	157

Figura 6.3	Imágenes de topografía de ferritina depositada sobre una superficie de oro que ha sido previamente tratada con SPD. P.	158
Figura 6.4	Imagen de AFM de ferritina modificada con SPD. P. depositada sobre oro.	159
Figura 6.5	Imágenes de topografía de ferritina adsorbida sobre oro sin modificar tras 1h y 3h de incubación.	160
Figura 6.6	Estructura del cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ y estructura del cluster $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$.	163
Figura 6.7	Topografía y altura del cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ depositado sobre mica.	165
Figura 6.8	Topografía de $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ depositado sobre mica.	166
Figura 6.9	Imagen de topografía del cluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{hfac})_{13}]$ recién disuelto en THF. Tras 7 días de reposo se observa como la disolución ha evolucionado para dar lugar a la formación de pequeñas partículas.	167
Figura 6.10	Imágenes de AFM y altura de las fibras obtenidas tras sonicar una disolución de $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ en diclorometano.	168
Figura 6.11	Estructura del ADN y del M-ADN.	170
Figura 6.12	Esquema de la síntesis del oligonucleótido modificado y secuencia de los oligonucleótidos empleados.	171
Figura 6.13	Representación de una estructura de ADN en la que los diferentes oligonucleótidos se encuentran unidos por medio de iones metálicos.	172
Figura 6.14	Imágenes de AFM del oligonucleótido modificado cuando es depositado en grafito en ausencia de Fe(II), en presencia de Fe (II). Imágenes del experimento de control en el que se deposita el oligonucleótido sin modificar en presencia de Fe(II).	173
Figura 6.15	Topografía del compuesto cuando se deposita sobre grafito una gota de una disolución muy diluida del oligonucleótido modificado en presencia de Fe(II).	173
Figura 6.16	Topografía del oligonucleótido modificado depositado sobre mica en ausencia de Fe (II) y en presencia de Fe (II). Deposición sobre mica del oligonucleótido sin modificar en presencia de Fe(II).	175
Figura 6.17	Evolución de una nanoestructura basada en ADN en superficie.	176
Figura 6.18	Detalle de la evolución en superficie de una nanoestructura basada en ADN.	177

Figura 6.19	Evolución en superficie de un oligonucleótido modificado con bipiridina en presencia de Fe (III).	178
Figura 6.20	Evolución en superficie de una nanoestructura basada ADN en ausencia de agua.	179
Figura A.1	Esquema seguido para realizar la deposición sobre mica de una disolución en etanol de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{Cet})_4]_n$ previamente sonicada.	187
Figura A.2	Esquema de la deposición en mica de una disolución de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{Cet})_4]_n$ sin sonicar	188
Figura A.3	Sistema de vacío empleado para realizar el experimento de sublimación.	189
Figura A.4	Esquema del método de deposición de $[\text{Pt}_2(n\text{-pentilCS}_2)_4\text{I}]$ en mica.	191
Figura A.5	Esquema del procedimiento seguido para la adsorción de nanocristales de $[\text{Pt}_2(n\text{-pentilCS}_2)_4\text{I}]$ sobre mica.	192
Figura A.6	Imagen de una superficie de oro modificada con SPDP.	193
Figura B.1	Fotografía tomada con un microscopio óptico en la que se puede ver como el electrodo macroscópico de oro cubre parcialmente la muestra. Imagen de AFM de fibras conectadas al borde de oro.	198
Figura B.2	Imágenes en la que se observa la topografía del borde de oro evaporado en muestras de nanocristales de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}]_n$.	199
Figura C.1	Modelo teórico del crecimiento en superficie de un polímero de coordinación previamente sublimado.	200
Figura C.2	Evolución con el tiempo de la relación longitudinal ($\kappa_l = l_y / l_x$).	202
Figura C.3	Dependencia con la Temperatura de κ_l^{sat} .	203

PUBLICACIONES

Eva Mateo-Martí, Lorena Welte, Pilar Amo-Ochoa, Pablo J. Sanz Miguel, Julio Gómez-Herrero, José A. Martín-Gago, Félix Zamora, Direct evidence of nanowires formation from a Cu(I) coordination polymer, *Chem. Commun.*, 2008, 945-947

Jose M. Dominguez-Vera, Lorena Welte, Natividad Galvez, Belen Fernandez, Julio Gómez-Herrero, Félix Zamora, Covalent deposition of ferritin nanoparticles onto gold surfaces, *Nanotechnology* 2008, **19**, 025302.

L. Welte, R. González-Prieto, D. Olea, M. Rosario Torres, J.L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, J. Gómez-Herrero, F. Zamora. Time-dependence Structures of Coordination Network Wires in Solution. *ACS-Nano*, 2008, 2, 2051-2056.

V. López, L. Welte, M.A. Fernández, M. Moreno-Moreno, J. Gómez-Herrero, P. J. de Pablo, F. Zamora. Dependence of the single walled carbon nanotube length with growth temperature and catalyst density by chemical vapor deposition. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2008, 19, 219-230.

N. Düpre, L. Welte, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, J. Müller. Bipyridine-modified oligonucleotides: Aggregation in the presence of metal ions. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, in press.

L. Welte, U. García-Couceiro, O. Castillo, D. Olea, C. Polop, A. Guijarro, A. Luque, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Gómez-Herrero, F. Zamora. Organization of Coordination Polymers on Surfaces by Direct Sublimation. *Adv Mat.*, 2009, in press.

Alejandro Guijarro, Oscar Castillo, Lorena Welte, Arrigo Calzolari, Pablo J. Sanz Miguel, Carlos J. Gómez-García, David Olea, Rosa di Felice, Julio Gómez-Herrero, Felix Zamora, MMX as conductors from single crystals to nanostructures, submitted to *Angewandte Chemie*.

Lorena Welte, Arrigo Calzolari, Rosa di Felice, Felix Zamora, Julio Gómez-Herrero, Highly conductive coordination polymers nanoribbons, submitted to *Science*.

AGRADECIMIENTOS.

A lo largo de los tres años y medio habéis sido muchos los que habéis hecho posible que esta tesis se haya podido realizar, ya que sin vuestro apoyo no lo podría haber conseguido.

En primer lugar quería agradecer a mis directores, Félix Zamora y Julio Gómez el haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo. Por descubrirme con tanta pasión este cachito de ciencia que tanto me ha hecho disfrutar. Gracias por creer en mí.

Quería agradecerle muy especialmente a Miriam todo lo que ha hecho por mí a lo largo de estos tres años. Como sabes no me refiero sólo a lo profesional, sino también a lo personal. Me quedo con la satisfacción de haber conocido una gran persona que me ha ayudado siempre con una gran sonrisa. Seguiremos compartiendo largas charlas en alguna cafetería de la Autónoma.

Otra parte fundamental de esta tesis han sido mis compañeros de laboratorio con los que he compartido tan buenos momentos a lo largo de estos años. Vicente al final parece que lo hemos conseguido y hemos acabado la tesis. Gracias por estar ahí siempre. Por escucharme cuando tanto lo necesitaba, por hacerme reír tantísimas veces y darme fuerzas para seguir. Rodri, no se si te lo he dicho alguna vez pero adoro tus monólogos. No sabes cuantos buenos momentos me has hecho pasar. Gracias por preocuparte por todos nosotros, por apoyarnos tantísimo y ayudarnos siempre que lo necesitábamos. Eres el mejor vecino. Gonza, gracias a ti también por tu eterna ayuda. Por estar siempre dispuesto cuando nos surgía un problema fuese cual fuese, por tu eterna paciencia y por tus consejos, no se como lo haces pero siempre das en el clavo....Incluso con tus bromas. Un recuerdo muy especial para mi compañero de despacho a lo largo de estos tres años. Cuantas conversaciones hemos tenido sin vernos la cara, verdad Pablo. Cada uno pegado a su ordenador. Gracias por hacerme sonreír cuando la cosas iban bien y mal. Por enseñarme tantísimo acerca de la ciencia y de la vida. Gracias por tu ayuda y por ser como eres. Nos vemos en Dortmund. Álex, ánimo

Agradecimientos

que dentro de nada serás doctor. Gracias por los momentos que hemos pasado juntos y por confiar en mí cuando lo necesitabas. No olvidaré esas tardes de verano en la que nos ponías canciones de Rocío Jurado para hacer el día más ameno.

No se si voy a ser capaz de resumir todo lo que le tengo que agradecer a Miguel Ángel. Si no lo hiciera necesitaría demasiadas hojas. Gracias por ayudarme a empezar con el AFM. Ahora nos reímos, pero los comienzos fueron duros. Gracias por tu calidad humana, por hacerme sentir tan bien siempre que hablo contigo. Por escucharme con tantísima paciencia y por tus ánimos. También quiero destacar tu capacidad para resolver problemas y tu eficiencia con los pedidos (con los que te hemos vuelto loco más de una vez). Ha sido un placer compartir el AFM contigo.

Quería dar también las gracias a las nuevas incorporaciones del grupo, Rubén, Isadora, Almudena, Cristina y Mari Luz. Mucha suerte con vuestro trabajo. Me habéis hecho sentir muy a gusto. Espero compartir muchos más buenos momentos a vuestro lado. Mucha suerte con vuestro trabajo y ya sabéis que tenéis mi ayuda y apoyo en todo lo que necesitéis.

Leti, muchas gracias por estar ahí. Aunque estabas en la quinta planta siempre he tenido la sensación que eras parte de nuestro grupo. Gracias por los ánimos y escucharme. Ah, y por la ayuda con todo el papeleo de la tesis. A Virginia, Jose y Dori agradecerles sus consejos y su apoyo y a Nani su eficacia con el papeleo. Ismael, gracias por ayudarme con las cosillas del labo. Gracias en general a todo el departamento de química inorgánica.

A las personas que vinieron de fuera, Carmen, Nicole, Sukraj y Gideon, agradecerles haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos. Ha sido un verdadero placer.

Agradecer muy especialmente a todos los miembros del laboratorio de nuevas microscopias su ayuda siempre que aparecía por allí. Gracias a Alex, Fran, David

Martínez, Carolina y Pedro por haberme hecho sentir una más. Siempre me habéis ayudado sin dudar. Merche quería agradecer tu alegría y tu amistad. Eres una joya. A David Olea agradecerle los buenos momentos que he pasado a su lado. Siempre has estado dispuesto a ayudarme. Gracias por esas ideas mágicas y por compartirlas conmigo. También quería agradecer al grupo de STM, Chema, Nicoleta, Miguel, Antonio, Celia, Antonela, Bruno su trato. Sois un encanto.

Agradecer también a Santiago y Nanotec su ayuda con todo a lo que al AFM se refiere. Gracias por reparar el equipo con tanta eficacia y explicarme con paciencia los detalles del sistema.

Quería dar las gracias al grupo del profesor Reyes Jiménez Aparicio por haberme permitido colaborar con ellos y por la amabilidad con la que siempre me han tratado, así como a Jose Ángel Martín Gago y Eva Mateo Martí por su colaboración en varios experimentos.

En el terreno personal agradecerle a Óscar tantísimo. Gracias por hacer que disfrute de la vida. Por estar a mi lado siempre, pase lo que pase. Por apoyarme, escucharme, hacerme reír...Soy la persona más afortunada del mundo por tenerte a mi lado. También dar las gracias a Alfonso, Marisa y Tito por hacerme sentir una más de la familia. Gracias por todo lo que haceis por mí.

Ali, Pedro, Javi, Nacho, Jose, Elena, después de tantos años de amistad y de haber compartido tantos momentos, sólo me queda agradeceros que sigáis ahí. Os adoro. Silvi, Arturo, Cudi, Oscar, María y Laura a ver si lo celebramos con una escapadita a León. Gracias por vuestra amistad, sois los mejores. Almu se que tengo que ir a verte a Irlanda....gracias por ser mi amiga. Me encanta que cuando charlemos perdamos la noción del tiempo.

He estado pensando en ponerlos a todos, pero como sois tantos, tengo miedo de que se olvide algún nombre. A todo el grupo de Alcorcón (y espero que os deis todos por aludidos), agradeceros vuestra amistad. Os tengo a todos muchísimo cariño. Sergi,

Isis, David, Moisés, Carlos, Natalia, Luis, Maxi agradecerlos también todos los buenos momentos que he pasado a vuestro lado, y los que quedan. A Pedro y Pipa agradecerles también su amistad y el hacérmelo pasar tan bien siempre que vamos a Almería

Por último quería agradecer a mis padres su apoyo infinito. Siempre me animáis con todo lo que hago y creéis en mí. Gracias mamá por tus consejos, por escucharme siempre, por perdonarme cuando me equivoco y por las comiditas tan ricas...De mi padre he aprendido tantas cosas...sobre todo estos últimos años. Me ha enseñado a luchar. Eres un ejemplo de fortaleza y entereza. Aunque todo se ponga en contra eres capaz de afrontarlo con una sonrisa. Ganaremos, o por lo menos lo intentaremos.

A mi familia de Alemania, en especial a mi tío Reimund, mi tía Bürgel y mi primo Richard agradecerles hacerme sentir tan bien cada vez que voy allí. A mi familia de España, a mi tías Rafa y Carmen y a mis tíos Pablo y Miguel, agradecerles el haberme tratado siempre tan bien. Javi, Mirem sois los mejores cuñados del mundo. Gracias por ser como sois.

He dejado para el final el agradecimiento para dos de las personas más importantes de mi vida, mis hermanas. Ur, Lila no se muy bien como decir aquí todo lo que quiero. Sólo quería daros las gracias por cuidar de vuestra hermana pequeña como lo hacéis. Por hacerme sentir tan bien siempre que estoy a vuestro lado. Por entenderme como lo hacéis, por escucharme y apoyarme como nadie, por todo. Sois fundamentales en mi vida.